PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 97/01483

B65C 3/16, C09J 123/02, 167/02

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

16. Januar 1997 (16.01.97)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP96/02753

A1

DE

DE

(22) Internationales Anmeldedatum:

24. Juni 1996 (24.06.96)

(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, HU, JP, KR, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(30) Prioritätsdaten:

195 22 568.6 26. Juni 1995 (26.06.95) 196 17 962.9 6. Mai 1996 (06.05.96) 196 18 549.1 9. Mai 1996 (09.05.96)

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]: Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE),

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HEEMANN, Marcus [DE/DE]; Witzelstrasse 20a, D-40225 Düsseldorf (DE). PÜRKNER, Eckhard [DE/DE]; Bad Harzburger Strasse 23, D-40595 Düsseldorf (DE). KLINGBERG, Wolfgang [DE/DE]; Alte Landstrasse 26, D-41352 Korschenbroich (DE). HERLFTERKAMP, Bernhard [DE/DE]; Hans-Böckler-Strasse 22, D-46236 Bottrop (DE). ONUSSEIT, Hermann [DE/DE]; Elsa-Brandström-Strasse 17, D-42781 Haan (DE). GOSSEN, Ralf [DE/DE]; Weiers Hecke 20, D-47239 Duisburg (DE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: ADHESIVE SYSTEM FOR STICKING ALL-ROUND LABELS

(54) Bezeichnung: KLEBSTOFF-SYSTEM ZUM VERKLEBEN VON RUNDUMETIKETTEN

(57) Abstract

The invention concerns an adhesive system for sticking all-round labels, said system comprising a priming adhesive which is active whilst the label is applied and a covering adhesive for permanently sticking the label overlap. At its application temperature, the priming adhesive has significantly higher adhesiveness, measured as tensile strength, than at its conventional storage temperature. In addition, this adhesive has greater affinity to the label than to the hollow body bearing this label. Consequently, the label can easily be removed from the hollow body without leaving residues of adhesive. If, nevertheless, a residue of adhesive should remain on the hollow body, it can advantageously be dissolved by an alkaline solution.

#### (57) Zusammenfassung

Das erfindungsgemäße Klebstoff-System zum Verkleben von Rundumetiketten umfaßt einen Mitnahme-Klebstoff und einen Überlappungsklebstoff. Der Mitnahme-Klebstoff besitzt bei seiner Applikationstemperatur eine bedeutend höhere Klebrigkeit, gemessen als Zugfestigkeit, als bei seiner üblichen Lagerungstemperatur. Außerdem hat er zu dem Etikett eine höhere Affinität als zu dem damit etikettierten Hohlkörper. Daraus resultiert, daß sich das Etikett leicht von dem Hohlkörper ablösen läßt, ohne Klebstoffreste zu hinterlassen. Falls doch ein Klebstoffrest auf dem Körper zurückbleibt, sollte er zweckmäßigerweise laugenlösbar sein.

PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

B65C 3/16, C09J 123/02, 167/02

A1

DE

DE

DE.

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/01483

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

16. Januar 1997 (16.01.97)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP96/02753

(22) Internationales Anmeldedatum:

24. Juni 1996 (24.06.96)

(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, HU, JP, KR, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(30) Prioritätsdaten:

195 22 568.6 196 17 962.9 196 18 549.1 26. Juni 1995 (26.06.95)

6. Mai 1996 (06.05.96) 9. Mai 1996 (09.05.96)

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HEEMANN, Marcus [DE/DE]; Witzelstrasse 20a, D-40225 Düsseldorf (DE). PÜRKNER, Eckhard [DE/DE]; Bad Harzburger Strasse 23, D-40595 Düsseldorf (DE). KLINGBERG, Wolfgang [DE/DE]; Alte Landstrasse 26, D-41352 Korschenbroich (DE). HERLFTERKAMP, Bernhard [DE/DE]; Hans-Böckler-Strasse 22, D-46236 Bottrop (DE). ONUSSEIT, Hermann [DE/DE]; Elsa-Brandström-Strasse 17, D-42781 Haan (DE). GOSSEN, Ralf [DE/DE]; Weiers Hecke 20, D-47239 Duisburg (DE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: ADHESIVE SYSTEM FOR STICKING ALL-ROUND LABELS

(54) Bezeichnung: KLEBSTOFF-SYSTEM ZUM VERKLEBEN VON RUNDUMETIKETTEN

#### (57) Abstract

The invention concerns an adhesive system for sticking all-round labels, said system comprising a priming adhesive which is active whilst the label is applied and a covering adhesive for permanently sticking the label overlap. At its application temperature, the priming adhesive has significantly higher adhesiveness, measured as tensile strength, than at its conventional storage temperature. In addition, this adhesive has greater affinity to the label than to the hollow body bearing this label. Consequently, the label can easily be removed from the hollow body without leaving residues of adhesive. If, nevertheless, a residue of adhesive should remain on the hollow body, it can advantageously be dissolved by an alkaline solution.

#### (57) Zusammenfassung

Das erfindungsgemäße Klebstoff-System zum Verkleben von Rundumetiketten umfaßt einen Mitnahme-Klebstoff und einen Überlappungsklebstoff. Der Mitnahme-Klebstoff besitzt bei seiner Applikationstemperatur eine bedeutend höhere Klebrigkeit, gemessen als Zugfestigkeit, als bei seiner üblichen Lagerungstemperatur. Außerdem hat er zu dem Etikett eine höhere Affinität als zu dem damit etikettierten Hohlkörper. Daraus resultiert, daß sich das Etikett leicht von dem Hohlkörper ablösen läßt, ohne Klebstoffreste zu hinterlassen. Falls doch ein Klebstoffrest auf dem Körper zurückbleibt, sollte er zweckmäßigerweise laugenlösbar sein.

## LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
ΑT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungam	NZ	Neusceland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	u	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	LI	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	ÜA	Ukraine
<b>EE</b>	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
Fl	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

## LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
ΑU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen .
BE	Belgien	HU	Ungam	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Ruminien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	u	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litzuen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	ÜA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

# "Klebstoff-System zum Verkleben von Rundumetiketten"

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Klebstoff-System für die Verklebung von Rundumetiketten auf Hohlkörpern und ein Verfahren zur Herstellung einer wieder leicht lösbaren Verbindung von Rundumetiketten mit Hohlkörpern mittels des vorgenannten Klebstoff-Systems.

Zum Etikettieren von Hohlkörpern wie beispielsweise Glasund Polyethylenterephthalatflaschen werden zur Zeit hauptsächlich Leime auf Basis von Casein eingesetzt. Diese wäßrigen Formulierungen basieren hauptsächlich auf einer Caseinkomponente und einem Tackifierharz neben bestimmten Zusatzadditiven. In diesem Zusammenhang ist beispielsweise die WO 93/03110 zu nennen, die einen Klebstoff auf Basis von Casein, wasserlöslichen Streckmitteln, Füllstoffen und gegebenenfalls weiteren Zusatzstoffen beschreibt, wobei der Klebstoff charakteristischerweise Harzsäurederivate und Alkohol enthält. Dadurch wird eine einwandfreie Etikettierung von feuchten Glasflaschen auch bei 15 °C ermöglicht, selbst wenn der Caseingehalt deutlich unter den üblichen Konzentrationen von mehr als 18 Gew.-% liegt.

Die vorgenannten Etikettierklebstoffe mit einer Caseinkomponente haben allerdings den Nachteil, daß die Ablösung der Etiketten bei der Reinigung sehr aufwendig ist. So wird in der europäischen Patentanmeldung 503 112 in Spalte 1, Zeile 36 bis Spalte 2, Spalte 52, unter anderem ausgeführt: "Bisher erfolgt das Abwaschen der Etiketten mittels erhitzter Waschlauge bei einem hohen Wasserdurchsatz. Entsprechend aufwendig ist die Handhabung der Schmutzfracht des Abwassers, wobei es nicht nur um die erforderliche zellulosefaserfreie Filtration dieser Abwässer geht, sondern insbesondere auch um die Beseitigung von Metallkomponenten, insbesondere Aluminiumverbindungen aus dem Abwasser, die im erhöhten Maße durch den Aufdruck, also die Farbkomponenten der Etiketten vorhanden sind. Die Etiketten werden in der Flaschenreinigungsmaschine

## "Klebstoff-System zum Verkleben von Rundumetiketten"

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Klebstoff-System für die Verklebung von Rundumetiketten auf Hohlkörpern und ein Verfahren zur Herstellung einer wieder leicht lösbaren Verbindung von Rundumetiketten mit Hohlkörpern mittels des vorgenannten Klebstoff-Systems.

Zum Etikettieren von Hohlkörpern wie beispielsweise Glasund Polyethylenterephthalatflaschen werden zur Zeit hauptsächlich Leime auf Basis von Casein eingesetzt. Diese wäßrigen Formulierungen basieren hauptsächlich auf einer Caseinkomponente und einem Tackifierharz neben bestimmten Zusatzadditiven. In diesem Zusammenhang ist beispielsweise die WO 93/03110 zu nennen, die einen Klebstoff auf Basis von Casein, wasserlöslichen Streckmitteln, Füllstoffen und gegebenenfalls weiteren Zusatzstoffen beschreibt, wobei der Klebstoff charakteristischerweise Harzsäurederivate und Alkohol enthält. Dadurch wird eine einwandfreie Etikettierung von feuchten Glasflaschen auch bei 15 °C ermöglicht, selbst wenn der Caseingehalt deutlich unter den üblichen Konzentrationen von mehr als 18 Gew.-% liegt.

Die vorgenannten Etikettierklebstoffe mit einer Caseinkomponente haben allerdings den Nachteil, daß die Ablösung der Etiketten bei der Reinigung sehr aufwendig ist. So wird in der europäischen Patentanmeldung 503 112 in Spalte 1, Zeile 36 bis Spalte 2, Spalte 52, unter anderem ausgeführt: "Bisher erfolgt das Abwaschen der Etiketten mittels erhitzter Waschlauge bei einem hohen Wasserdurchsatz. Entsprechend aufwendig ist die Handhabung der Schmutzfracht des Abwassers, wobei es nicht nur um die erforderliche zellulosefaserfreie Filtration dieser Abwässer geht, sondem insbesondere auch um die Beseitigung von Metallkomponenten, insbesondere Aluminiumverbindungen aus dem Abwasser, die im erhöhten Maße durch den Aufdruck, also die Farbkomponenten der Etiketten vorhanden sind. Die Etiketten werden in der Flaschenreinigungsmaschine

in einer ca. 2,5-%igen Natriumhydroxidlösung bei einer Temperatur von durchschnittlich 82 °C abgelöst. Bei diesem Ablösevorgang gehen selbstverständlich Papierstrichanteile und damit auch Farbe und Lackanteile von der Bedruckung in die Lauge über. Etiketten belasten somit die Lauge mit Schmutzfrachten, die heute nach dem chemischen Sauerstoffbedarf (CSB) gewertet werden. Die Brauereien wiederum müssen ihre Abwasserabgaben nach der Höhe des CSB bezahlen."

In der europäischen Patentanmeldung 503 112 wird zur Problemlösung vorgeschlagen, das Etikett mechanisch von dem Rücklaufgut vor der Naßreinigung zu entfernen. Das wird dadurch ermöglicht, daß zwischen das Etikett und die bisherige Klebstoffschicht eine Trennschicht eingefügt wird. Dadurch wird ein Ablösen ohne Zerreißen des Etiketts ermöglicht. Die Klebstoffschicht bleibt jedoch auf den Flaschen und muß durch Waschlauge entfernt werden. Das Problem der rückstandsfreien Ablösung der Etiketten wird daher nicht gelöst.

In der deutschen Offenlegungsschrift 34 34 141 wird der bisherige Klebstoff (Leim) durch einen Montage- oder Fixierklebstoff ersetzt. Dieser soll die Eigenschaft besitzen, nicht auszuhärten. Daher läßt sich ein Etikett, welches mit diesem Klebstoff auf eine Flasche aufgebracht worden ist, jederzeit rückstandsfrei entfernen. Woraus der Klebstoff besteht, wird nicht offenbart. Der Klebstoff wird vollflächig zwischen Flaschenoberfläche und Etikett aufgetragen. Nachteilig ist jedoch, daß die Fixierklebstoffe einen trockenen Untergrund benötigen.

Die Firma Automated Label Systems Company schlägt in ihrem Prospekt "Auto sleeve" mit dem Druckdatum 1993 zur Flaschenetikettierung ein Polyethylen-Banderolenetikett vor, das in geweitetem Zustand über den Behälter gezogen wird und nach dem Zusammenziehen sich fest über den Behälter legt. Dort wird also überhaupt kein Klebstoff verwendet. Das Etikett wird mit einem Hochdruckwasserstrahl - wie mit einem Messer - durchgeschnitten. Angeblich soll dabei der Behälter nicht beschädigt werden. Auf jeden Fall muß aber das Polyethylenetikett entsorgt werden.

- 2 -

in einer ca. 2,5-%igen Natriumhydroxidlösung bei einer Temperatur von durchschnittlich 82 °C abgelöst. Bei diesem Ablösevorgang gehen selbstverständlich Papierstrichanteile und damit auch Farbe und Lackanteile von der Bedruckung in die Lauge über. Etiketten belasten somit die Lauge mit Schmutzfrachten, die heute nach dem chemischen Sauerstoffbedarf (CSB) gewertet werden. Die Brauereien wiederum müssen ihre Abwasserabgaben nach der Höhe des CSB bezahlen."

In der europäischen Patentanmeldung 503 112 wird zur Problemlösung vorgeschlagen, das Etikett mechanisch von dem Rücklaufgut vor der Naßreinigung zu entfernen. Das wird dadurch ermöglicht, daß zwischen das Etikett und die bisherige Klebstoffschicht eine Trennschicht eingefügt wird. Dadurch wird ein Ablösen ohne Zerreißen des Etiketts ermöglicht. Die Klebstoffschicht bleibt jedoch auf den Flaschen und muß durch Waschlauge entfernt werden. Das Problem der rückstandsfreien Ablösung der Etiketten wird daher nicht gelöst.

In der deutschen Offenlegungsschrift 34 34 141 wird der bisherige Klebstoff (Leim) durch einen Montage- oder Fixierklebstoff ersetzt. Dieser soll die Eigenschaft besitzen, nicht auszuhärten. Daher läßt sich ein Etikett, welches mit diesem Klebstoff auf eine Flasche aufgebracht worden ist, jederzeit rückstandsfrei entfernen. Woraus der Klebstoff besteht, wird nicht offenbart. Der Klebstoff wird vollflächig zwischen Flaschenoberfläche und Etikett aufgetragen. Nachteilig ist jedoch, daß die Fixierklebstoffe einen trockenen Untergrund benötigen.

Die Firma Automated Label Systems Company schlägt in ihrem Prospekt "Auto sleeve" mit dem Druckdatum 1993 zur Flaschenetikettierung ein Polyethylen-Banderolenetikett vor, das in geweitetem Zustand über den Behälter gezogen wird und nach dem Zusammenziehen sich fest über den Behälter legt. Dort wird also überhaupt kein Klebstoff verwendet. Das Etikett wird mit einem Hochdruckwasserstrahl - wie mit einem Messer - durchgeschnitten. Angeblich soll dabei der Behälter nicht beschädigt werden. Auf jeden Fall muß aber das Polyethylenetikett entsorgt werden.

- 3 -

Aus dem deutschen Patent 34 42 998 ist ein Verfahren zum Aufbringen eines Umhüllungsetiketts auf einen Behälter bekannt. Bei diesem Verfahren wird zunächst ein begrenzter Bereich des vorderen Teils des Etiketts mit der Behälterwandung verbunden und anschließend nach dem Herumwickeln um den Behälter, ein begrenzter Bereich des das vordere Ende überlappenden hinteren Endes mit diesem verbunden. Als Etikett wird ein thermoplastisches, coextrudiertes Polymer mit einer geschäumten Schicht verwendet. Auf der geschäumten Schicht im begrenzten Bereich des vorderen Etiketts wird mit Hilfe eines Lösemittels durch das Polymer eine viskose, sich verfestigende Lösung gebildet zwecks temporärer, beim Verdampfen des Lösemittels von selbst schwächer werdender Verbindung des begrenzten Bereichs der geschäumten Schicht mit der Behälterwand, wobei das Behältermaterial durch das Lösemittel nicht angegriffen wird. Nachteilig dabei ist, daß für die Aufbringung ein niedrigsiedendes Lösemittel, beispielsweise Methylenchlorid, aromatische oder chlorierte, aliphatische Kohlenwasserstoffe, eingesetzt werden muß.

Das am gleichen Tag beim Deutschen Patentamt eingereichte deutsche Patent 34 42 997 betrifft ein ähnliches Verfahren zum Aufbringen eines Umhüllungsetiketts auf einen Behälter, wobei allerdings hier als Etikett nicht ein thermoplastisches, coextrudiertes Polymer mit einer geschäumten Schicht, sondern ein ebensolches Etikett eingesetzt wird, welches nur aus einem thermoplastischen Polymer besteht. Auch bei diesem Stand der Technik ist es wiederum erforderlich, im Rahmen der Aufbringung des Umhüllungsetiketts wenig umweltverträgliche, schnell verdampfende, chlorhaltige oder aromatische Lösemittel einzusetzen.

Es ist weiterhin bekannt, amorphe Poly-α-olefine als Basis für Schmelzklebstoffe zu verwenden. Derartige Schmelzklebstoffe zeichnen sich durch eine gute Haftung auf LDPE-Folie sowie eine gute Fixierung auf porösen Substraten aus, so daß sie insbesondere im Hygienebereich (Windeln o.ä.) eingesetzt werden können. Es ist

- 3 -

Aus dem deutschen Patent 34 42 998 ist ein Verfahren zum Aufbringen eines Umhüllungsetiketts auf einen Behälter bekannt. Bei diesem Verfahren wird zunächst ein begrenzter Bereich des vorderen Teils des Etiketts mit der Behälterwandung verbunden und anschließend nach dem Herumwickeln um den Behälter, ein begrenzter Bereich des das vordere Ende überlappenden hinteren Endes mit diesem verbunden. Als Etikett wird ein thermoplastisches, coextrudiertes Polymer mit einer geschäumten Schicht verwendet. Auf der geschäumten Schicht im begrenzten Bereich des vorderen Etiketts wird mit Hilfe eines Lösemittels durch das Polymer eine viskose, sich verfestigende Lösung gebildet zwecks temporärer, beim Verdampfen des Lösemittels von selbst schwächer werdender Verbindung des begrenzten Bereichs der geschäumten Schicht mit der Behälterwand, wobei das Behältermaterial durch das Lösemittel nicht angegriffen wird. Nachteilig dabei ist, daß für die Aufbringung ein niedrigsiedendes Lösemittel, beispielsweise Methylenchlorid, aromatische oder chlorierte, aliphatische Kohlenwasserstoffe, eingesetzt werden muß.

Das am gleichen Tag beim Deutschen Patentamt eingereichte deutsche Patent 34 42 997 betrifft ein ähnliches Verfahren zum Aufbringen eines Umhüllungsetiketts auf einen Behälter, wobei allerdings hier als Etikett nicht ein thermoplastisches, coextrudiertes Polymer mit einer geschäumten Schicht, sondern ein ebensolches Etikett eingesetzt wird, welches nur aus einem thermoplastischen Polymer besteht. Auch bei diesem Stand der Technik ist es wiederum erforderlich, im Rahmen der Aufbringung des Umhüllungsetiketts wenig umweltverträgliche, schnell verdampfende, chlorhaltige oder aromatische Lösemittel einzusetzen.

Es ist weiterhin bekannt, amorphe Poly- $\alpha$ -olefine als Basis für Schmelzklebstoffe zu verwenden. Derartige Schmelzklebstoffe zeichnen sich durch eine gute Haftung auf LDPE-Folie sowie eine gute Fixierung auf porösen Substraten aus, so daß sie insbesondere im Hygienebereich (Windeln o.ä.) eingesetzt werden können. Es ist

bekannt, daß Harze diesen Basispolymeren zugefügt werden können, wobei gesättigte Harze mit niedriger Polarität die größte Kompatibilität aufweisen. Derartige kompatible Harze wirken im allgemeinen als Tackifier für amorphe Poly- $\alpha$ -olefine. Weiterhin wird dort ausgeführt, daß Wachse wie Polyethylen-, Fischer-Tropsch- oder mikrokristalline Wachse ebenfalls kompatibel mit amorphen Polyolefinen sind und ebenfalls eine Reduzierung der Viskosität, eine Änderung der Topfzeit und eine verminderte Penetration bewirken. Die in dieser Zusammenstellung zusammengetragenen Ausführungsbeispiele von Schmelzklebstoffen zeigen aber. daß das Poly-α-olefin stets als Hauptkomponente, gegebenenfalls zusammen mit einem weiteren Harz und/oder einem weiteren Wachs als Nebenkomponenten eingesetzt werden muß.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Klebstoff bereitzustellen, welcher zum Verbinden von Rundumetiketten mit Hohlkörpern wie Flaschen, Dosen usw. geeignet ist und welcher sich vor der Reinigung einfach und möglichst rückstandsfrei von dem Hohlkörper entfernen läßt. Es sollen jedoch weder das Etikettier-Verfahren noch die Handhabung der etikettierten Körper nachteilig beeinflußt werden, insbesondere soll eine Etikettierung auch auf Hochleistungsmaschinen möglich sein.

Diese Aufgabe wird durch ein Klebstoff-System gelöst, welches zwei unterschiedliche Schmelzklebstoffe aufweist, nämlich einen zum dauernden Verkleben der Überlappungsstelle des Rundumetiketts und einen zur zeitweiligen Verklebung des Etiketts bei seiner Mitnahme.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit ein Klebstoff-System zum Verkleben von Rundumetiketten, welches einen Mitnahme-Klebstoff sowie weiterhin einen Überlappungs-Klebstoff umfaßt und dadurch gekennzeichnet ist, daß der Mitnahme-Klebstoff bei seiner Applikationstemperatur eine für die Etikettierung ausreichende Klebkraft aufweist, zweckmäßigerweise 0,005 bis 0,03 N/mm² bei 80

bekannt, daß Harze diesen Basispolymeren zugefügt werden können, wobei gesättigte Harze mit niedriger Polarität die größte Kompatibilität aufweisen. Derartige kompatible Harze wirken im allgemeinen als Tackifier für amorphe Poly- $\alpha$ -olefine. Weiterhin wird dort ausgeführt, daß Wachse wie Polyethylen-, Fischer-Tropsch- oder mikrokristalline Wachse ebenfalls kompatibel mit amorphen Polyolefinen sind und ebenfalls eine Reduzierung der Viskosität, eine Änderung der Topfzeit und eine verminderte Penetration bewirken. Die in dieser Zusammenstellung zusammengetragenen Ausführungsbeispiele von Schmelzklebstoffen zeigen aber. daß das Poly-α-olefin stets als Hauptkomponente, gegebenenfalls zusammen mit einem weiteren Harz und/oder einem weiteren Wachs als Nebenkomponenten eingesetzt werden muß.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Klebstoff bereitzustellen, welcher zum Verbinden von Rundumetiketten mit Hohlkörpern wie Flaschen, Dosen usw. geeignet ist und welcher sich vor der Reinigung einfach und möglichst rückstandsfrei von dem Hohlkörper entfernen läßt. Es sollen jedoch weder das Etikettier-Verfahren noch die Handhabung der etikettierten Körper nachteilig beeinflußt werden, insbesondere soll eine Etikettierung auch auf Hochleistungsmaschinen möglich sein.

Diese Aufgabe wird durch ein Klebstoff-System gelöst, welches zwei unterschiedliche Schmelzklebstoffe aufweist, nämlich einen zum dauernden Verkleben der Überlappungsstelle des Rundumetiketts und einen zur zeitweiligen Verklebung des Etiketts bei seiner Mitnahme.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit ein Klebstoff-System zum Verkleben von Rundumetiketten, welches einen Mitnahme-Klebstoff sowie weiterhin einen Überlappungs-Klebstoff umfaßt und dadurch gekennzeichnet ist, daß der Mitnahme-Klebstoff bei seiner Applikationstemperatur eine für die Etikettierung ausreichende Klebkraft aufweist, zweckmäßigerweise 0,005 bis 0,03 N/mm² bei 80

- 5 -

bis 200 °C, und nach seinem Abbinden, insbesondere bei seiner Lagerungstemperatur zwischen 5 °C bis 30 °C praktisch keine Klebkraft besitzt.

Die Klebkraft des Mitnahme-Klebstoffes ist bei Raumtemperatur so gering, daß sich das Etikett leicht und vollständig von dem Hohlkörper entfernen läßt, und zwar vorzugsweise ohne Klebstoffreste zu hinterlassen. Bei der Applikation aus der Schmelze reicht die Klebkraft aus, um auch bei hohen Geschwindigkeiten eine exakte Plazierung des Etiketts zu ermöglichen. Durch den vollständigen oder teilweisen Verbleib des Klebstoffes auf dem Etikett kann die aufwendige Flaschenreinigung unter Belastung der Waschlauge mit Etikettenmaterial und Klebstoff vermieden werden, wie sie bisher im Stand der Technik notwendig war. Die Reinigung von Mehrwegflaschen wird also nicht mehr oder nur kaum durch Klebstoffe oder gar durch Etiketten-Reste erschwert.

Ob und wieviel an Mitnahme-Klebstoff auf dem Körper nach dessen Deetikettierung zurückbleibt, hängt stark von dessen Oberflächenbeschaffenheit ab: Wenn die Klebkraft bei Raumtemperatur etwa gleich oder gar größer als die auf der Etikettenoberfläche ist, wird der Klebstoff mehr oder weniger auf dem Körper bleiben, auch wenn seine Klebkraft erfindungsgemäß sehr gering ist. Dann ist der Mitnahme-Klebstoff zweckmäßigerweise auch noch laugenlöslich. Anderenfalls genügt es, wenn der Mitnahme-Klebstoff bei Raumtemperatur praktisch keine Klebkraft hat, auf dem Etikett verbleibt und laugenunlöslich ist.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält der nicht-laugenlösliche Mitnahme-Klebstoff im erfindungsgemäßen Klebstoff-System 10 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 35 Gew.-% wenigstens eines amorphen Poly-α-olefins, 0 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% wenigstens eines Weichmachers auf Basis eines aromatischen Dicarbonsäureesters, 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 40 Gew.-% wenigstens eines natürlichen, chemisch modifizierten oder synthetischen Wachses sowie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.

- 5 -

bis 200 °C, und nach seinem Abbinden, insbesondere bei seiner Lagerungstemperatur zwischen 5 °C bis 30 °C praktisch keine Klebkraft besitzt.

Die Klebkraft des Mitnahme-Klebstoffes ist bei Raumtemperatur so gering, daß sich das Etikett leicht und vollständig von dem Hohlkörper entfernen läßt, und zwar vorzugsweise ohne Klebstoffreste zu hinterlassen. Bei der Applikation aus der Schmelze reicht die Klebkraft aus, um auch bei hohen Geschwindigkeiten eine exakte Plazierung des Etiketts zu ermöglichen. Durch den vollständigen oder teilweisen Verbleib des Klebstoffes auf dem Etikett kann die aufwendige Flaschenreinigung unter Belastung der Waschlauge mit Etikettenmaterial und Klebstoff vermieden werden, wie sie bisher im Stand der Technik notwendig war. Die Reinigung von Mehrwegflaschen wird also nicht mehr oder nur kaum durch Klebstoffe oder gar durch Etiketten-Reste erschwert.

Ob und wieviel an Mitnahme-Klebstoff auf dem Körper nach dessen Deetikettierung zurückbleibt, hängt stark von dessen Oberflächenbeschaffenheit ab: Wenn die Klebkraft bei Raumtemperatur etwa gleich oder gar größer als die auf der Etikettenoberfläche ist, wird der Klebstoff mehr oder weniger auf dem Körper bleiben, auch wenn seine Klebkraft erfindungsgemäß sehr gering ist. Dann ist der Mitnahme-Klebstoff zweckmäßigerweise auch noch laugenlöslich. Anderenfalls genügt es, wenn der Mitnahme-Klebstoff bei Raumtemperatur praktisch keine Klebkraft hat, auf dem Etikett verbleibt und laugenunlöslich ist.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält der nicht-laugenlösliche Mitnahme-Klebstoff im erfindungsgemäßen Klebstoff-System 10 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 35 Gew.-% wenigstens eines amorphen Poly-α-olefins, 0 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% wenigstens eines Weichmachers auf Basis eines aromatischen Dicarbonsäureesters, 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 40 Gew.-% wenigstens eines natürlichen, chemisch modifizierten oder synthetischen Wachses sowie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.

Unter einem amorphen Poly- $\alpha$ -olefin, das als Komponente im Mitnahme-Klebstoff als Bestandteil des erfindungsgemäßen Etikettierklebstoff-Systems eingesetzt wird, versteht man ein Homo- oder Co-Polymeres aus mindestens einem der Comonomeren: Ethylen, Propylen und 1-Buten oder 1-Hexen. Üblicherweise werden diese Monomere allein oder gegebenenfalls gemischt bei niedrigem Druck in Gegenwart eines Ziegler-Natta-Katalysators polymerisiert. Vorzugsweise weisen derartige Poly- $\alpha$ -olefine ein Molekulargewicht von etwa 30.000 bis etwa 60.000 g/Mol auf.

Als potentielle Komponente im laugenunlöslichen Mitnahme-Klebstoff des erfindungsgemäßen Etikettierklebstoff-Systems wird ein Weichmacher auf Basis aromatischer Dicarbonsäureester eingesetzt, also der entsprechende Ester der Phthalsäure, Isophthalsäure oder Terephthalsäure. Der Alkoholrest in diesen als Weichmacher eingesetzten Estern weist üblicherweise 1 bis 8 Kohlenstoffatome auf.

Eine weitere potentielle Komponente im laugenunlöslichen Mitnahme-Klebstoff des erfindungsgemäßen Etikettierklebstoff-Systems ist wenigstens ein natürliches, chemisch modifiziertes oder synthetisches Wachs. Hierbei können sämtliche Wachse eingesetzt werden, die mit amorphen Poly- $\alpha$ -olefinen kompatibel sind. Als natürliche Wachse können pflanzliche Wachse, tierische Wachse, Mineralwachse oder petrochemische Wachse eingesetzt werden. Als chemisch modifizierte Wachse können Hartwachse wie Montanesterwachse, Sarsolwachse usw. eingesetzt werden. Als synthetische Wachse finden Polyalkylenwachse sowie Polyethylenglykolwachse Verwendung. Aus wirtschaftlichen Gründen werden vorzugsweise petrochemische Wachse wie Petrolatum. Paraffinwachse. Mikrowachse sowie synthetische Wachse, insbesondere Polyethylenwachse mit Schmelzpunkten zwischen 85 und 140 °C und Molekulargewichten im Bereich von 500 bis 3.500, Paraffinwachse mit Schmelzpunkten im Bereich von 45 bis 70 °C und Molekulargewichten zwischen 225 und 500, mikrokristalline Wachse mit

Unter einem amorphen Poly- $\alpha$ -olefin, das als Komponente im Mitnahme-Klebstoff als Bestandteil des erfindungsgemäßen Etikettierklebstoff-Systems eingesetzt wird, versteht man ein Homo- oder Co-Polymeres aus mindestens einem der Comonomeren: Ethylen, Propylen und 1-Buten oder 1-Hexen. Üblicherweise werden diese Monomere allein oder gegebenenfalls gemischt bei niedrigem Druck in Gegenwart eines Ziegler-Natta-Katalysators polymerisiert. Vorzugsweise weisen derartige Poly- $\alpha$ -olefine ein Molekulargewicht von etwa 30.000 bis etwa 60.000 g/Mol auf.

Als potentielle Komponente im laugenunlöslichen Mitnahme-Klebstoff des erfindungsgemäßen Etikettierklebstoff-Systems wird ein Weichmacher auf Basis aromatischer Dicarbonsäureester eingesetzt, also der entsprechende Ester der Phthalsäure, Isophthalsäure oder Terephthalsäure. Der Alkoholrest in diesen als Weichmacher eingesetzten Estern weist üblicherweise 1 bis 8 Kohlenstoffatome auf.

Eine weitere potentielle Komponente im laugenunlöslichen Mitnahme-Klebstoff des erfindungsgemäßen Etikettierklebstoff-Systems ist wenigstens ein natürtiches, chemisch modifiziertes oder synthetisches Wachs. Hierbei können sämtliche Wachse eingesetzt werden, die mit amorphen Poly- $\alpha$ -olefinen kompatibel sind. Als natürliche Wachse können pflanzliche Wachse, tierische Wachse, Mineralwachse oder petrochemische Wachse eingesetzt werden. Als chemisch modifizierte Wachse können Hartwachse wie Montanesterwachse, Sarsolwachse usw. eingesetzt werden. Als synthetische Wachse finden Polyalkylenwachse sowie Polyethylenglykolwachse Verwendung. Aus wirtschaftlichen Gründen werden vorzugsweise petrochemische Wachse Petrolatum, wie Paraffinwachse, Mikrowachse sowie synthetische Wachse, insbesondere Polyethylenwachse mit Schmelzpunkten zwischen 85 und 140 °C und Molekulargewichten im Bereich von 500 bis 3.500, Paraffinwachse mit Schmelzpunkten im Bereich von 45 bis 70 °C und Molekulargewichten zwischen 225 und 500, mikrokristalline Wachse mit

- 7 -

Schmelzpunkten im Bereich von 60 bis 95 °C sowie synthetische Fischer-Tropsch-Wachse mit Schmelzpunkten im Bereich von 100 bis 115 °C eingesetzt.

Darüber hinaus können dem laugenunlöslichen Mitnahme-Klebstoff übliche Hilfsund Zusatzstoffe beigefügt werden. Hier sind zunächst die Stabilisatoren zu
nennen. Sie haben die Aufgabe, die reaktionsfähigen Monomere an einer
unerwünschten bzw. vorzeitigen Reaktion zu hindern und die Polymere während
der Verarbeitung vor Zersetzung zu schützen. Hier sind insbesondere die
Antioxidantien zu nennen. Sie werden üblicherweise in Mengen bis zu 3 Gew.-%,
vorzugsweise in Mengen von etwa 0,5 Gew.-% dem Mitnahme-Klebstoff beigefügt.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform ist der erfindungsgemäße Mitnahme-Klebstoff auch noch in Laugen lösbar, d.h., er verseift und löst sich in einer 1%igen Natronlauge bei 50 °C bis zu einer Konzentration von 10 Gew.-% innerhalb eines Tages rückstandsfrei auf, vorzugsweise innerhalb von 3 Stunden und vor allem innerhalb von 20 Min. Dann löst sich nämlich der auf dem Körper verbliebene Mitnahme-Klebstoff in der Regel auch bei der Reinigung in einer Reinigungslauge auf. Dabei handelt es sich im allgemeinen um wasserhaltige Medien mit einem pH-Wert auf 8 bis 14.

Unter einem "wasserenthaltenden Medium" im Sinne der vorliegenden Erfindung versteht man eine Lösung, Dispersion oder Emulsion eines alkalisch reagieren organischen oder anorganischen Stoffes, der Wasser enthält, welches geeignet ist, organische Stoffe mit hydrolisierbaren oder salzbildenden Gruppen zu lösen. Beispiele für organische basische Stoffe sind Alkanolamine, insbesondere (Poly)ethanolamine, für anorganische Stoffe, Alkalihydroxide, Alkalicarbonate und Alkalisesquicarbonate, insbesondere aber die entsprechenden Natrium- und Kaliumverbindungen. Dabei sind Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid besonders bevorzugt sind, die üblicherweise in Form ihrer wäßrigen Lösungen in Konzentrationen von 0,5 - 40 Gew.-%, eingesetzt werden.

- 7 -

Schmelzpunkten im Bereich von 60 bis 95 °C sowie synthetische Fischer-Tropsch-Wachse mit Schmelzpunkten im Bereich von 100 bis 115 °C eingesetzt.

Darüber hinaus können dem laugenunlöslichen Mitnahme-Klebstoff übliche Hilfsund Zusatzstoffe beigefügt werden. Hier sind zunächst die Stabilisatoren zu
nennen. Sie haben die Aufgabe, die reaktionsfähigen Monomere an einer
unerwünschten bzw. vorzeitigen Reaktion zu hindern und die Polymere während
der Verarbeitung vor Zersetzung zu schützen. Hier sind insbesondere die
Antioxidantien zu nennen. Sie werden üblicherweise in Mengen bis zu 3 Gew.-%,
vorzugsweise in Mengen von etwa 0,5 Gew.-% dem Mitnahme-Klebstoff beigefügt.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform ist der erfindungsgemäße Mitnahme-Klebstoff auch noch in Laugen lösbar, d.h., er verseift und löst sich in einer 1%igen Natronlauge bei 50 °C bis zu einer Konzentration von 10 Gew.-% innerhalb eines Tages rückstandsfrei auf, vorzugsweise innerhalb von 3 Stunden und vor allem innerhalb von 20 Min. Dann löst sich nämlich der auf dem Körper verbliebene Mitnahme-Klebstoff in der Regel auch bei der Reinigung in einer Reinigungslauge auf. Dabei handelt es sich im allgemeinen um wasserhaltige Medien mit einem pH-Wert auf 8 bis 14.

Unter einem "wasserenthaltenden Medium" im Sinne der vorliegenden Erfindung versteht man eine Lösung, Dispersion oder Emulsion eines alkalisch reagieren organischen oder anorganischen Stoffes, der Wasser enthält, welches geeignet ist, organische Stoffe mit hydrolisierbaren oder salzbildenden Gruppen zu lösen. Beispiele für organische basische Stoffe sind Alkanolamine, insbesondere (Poly)ethanolamine, für anorganische Stoffe, Alkalihydroxide, Alkalicarbonate und Alkalisesquicarbonate, insbesondere aber die entsprechenden Natrium- und Kaliumverbindungen. Dabei sind Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid besonders bevorzugt sind, die üblicherweise in Form ihrer wäßrigen Lösungen in Konzentrationen von 0,5 - 40 Gew.-%, eingesetzt werden.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält der Mitnahme-Klebstoff

- I. 20 bis 98 Gew.-% wenigstens eines laugenlösbaren Polymeren, welches als Rückgrat-Polymer dient,
- II. 1 bis 70 Gew.-% wenigstens eines Harzes auf Basis funktioneller Kohlenwasserstoffharze und gegebenenfalls modifizierter Naturharze,
- III. 0,5 bis 30 Gew.-% wenigstens eines Weichmachers sowie
- IV. 0 bis 3 Gew.-% mindestens eines üblichen Hilfs- und Zusatzstoffes.

Das Rückgrat-Polymer bestimmt im wesentlichen die Kohäsion und das Temperaturverhalten. Es wird vorzugsweise in einer Menge von 30 bis 70 und insbesondere von 50 bis 65 Gew.-% eingesetzt. Dabei handelt es sich um

- a) gesättigte und/oder ungesättigte Polyester, vor allem auf der Basis von aromatischen Dicarbonsäuren wie Phthalsäure oder Terephthalsäure, insbesondere um Polyester aus Phthalsäure, Neopentylglykol und Glycerin bzw. Pentaerythrit,
- b) Polyacryl- und/oder Polymethacrylsäure-Alkylester mit 1 bis18, insbesondere 1 bis 4 C-Atomen.
- c) Acrylsäure-Homo- und/oder -Copolymerisate,
- d) Vinyl-Polymere wie z.B. Polyvinylalkohol mit einer Molmasse von über 1 000, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymerisate, Polyvinylether, insbesondere Polyvinylalkylether mit 1 bis 4 C-Atomen in der Alkylgruppe wie z.B. Polyvinylmethylether oder Polyvinylethylether.

Das Harz soll das Rückgrat-Polymer klebrig machen und die Verträglichkeit der Schmelzklebstoff-Komponenten verbessern. Es wird vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 15 bzw. 15 bis 70 Gew.-% eingesetzt. Es handelt sich dabei um

- a) Hydroabietylalkohol und seine Ester, insbesondere seine Ester mit aromatischen Carbonsäuren wie Terephthalsäure und Phthalsäure,
- b) vorzugsweise modifizierte Naturharze wie Harzsäuren aus Balsamharz, Tallharz oder Wurzelharz, z.B. vollverseiftes Balsamharz oder Alkylester von

Nach einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält der Mitnahme-Klebstoff

- I. 20 bis 98 Gew.-% wenigstens eines laugenlösbaren Polymeren, welches als Rückgrat-Polymer dient,
- II. 1 bis 70 Gew.-% wenigstens eines Harzes auf Basis funktioneller Kohlenwasserstoffharze und gegebenenfalls modifizierter Naturharze,
- III. 0,5 bis 30 Gew.-% wenigstens eines Weichmachers sowie
- IV. 0 bis 3 Gew.-% mindestens eines üblichen Hilfs- und Zusatzstoffes.

Das Rückgrat-Polymer bestimmt im wesentlichen die Kohäsion und das Temperaturverhalten. Es wird vorzugsweise in einer Menge von 30 bis 70 und insbesondere von 50 bis 65 Gew.-% eingesetzt. Dabei handelt es sich um

- a) gesättigte und/oder ungesättigte Polyester, vor allem auf der Basis von aromatischen Dicarbonsäuren wie Phthalsäure oder Terephthalsäure, insbesondere um Polyester aus Phthalsäure, Neopentylglykol und Glycerin bzw. Pentaerythrit,
- b) Polyacryl- und/oder Polymethacrylsäure-Alkylester mit 1 bis18, insbesondere 1 bis 4 C-Atomen,
- c) Acrylsäure-Homo- und/oder -Copolymerisate,
- d) Vinyl-Polymere wie z.B. Polyvinylalkohol mit einer Molmasse von über 1 000, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymerisate, Polyvinylether, insbesondere Polyvinylalkylether mit 1 bis 4 C-Atomen in der Alkylgruppe wie z.B. Polyvinylmethylether oder Polyvinylethylether.

Das Harz soll das Rückgrat-Polymer klebrig machen und die Verträglichkeit der Schmelzklebstoff-Komponenten verbessem. Es wird vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 15 bzw. 15 bis 70 Gew.-% eingesetzt. Es handelt sich dabei um

- a) Hydroabietylalkohol und seine Ester, insbesondere seine Ester mit aromatischen Carbonsäuren wie Terephthalsäure und Phthalsäure,
- b) vorzugsweise modifizierte Naturharze wie Harzsäuren aus Balsamharz, Tallharz oder Wurzelharz, z.B. vollverseiftes Balsamharz oder Alkylester von

WO 97/01483

- 9 -

PCT/EP96/02753

gegebenenfalls teilhydriertem Kolophonium mit niedrigen Erweichungsbereichen wie z.B. Methyl-, Diethylenglykol-, Glycerin- und Pentaerythrit-Ester,

- c) Acrylsäure-Copolymerisate, vorzugsweise Styrol-Acrylsäure-Copolymere und
- d) ein Harz auf Basis funktioneller Kohlenwasserstoffharze.

Bevorzugt ist es, als klebrigmachendes Harz einen Alkylester von teilhydriertem Kolophonium einzusetzen, wobei die Alkylgruppe vorzugsweise 1 bis 6 C-Atome enthält.

Der Weichmacher ist in dem Schmelzklebstoff vorzugsweise in einer Konzentration von 5 bis 20 Gew.-% enthalten. Brauchbare Weichmacher sind 1- oder mehrwertige Alkohole, vorzugsweise Glykolmonophenylether, Hexamethylenglykol, Glycerin und insbesondere Polyalkylenglykole mit einer Molmasse von 200 bis 6 000. Bevorzugt sind Polyethylenglykole mit einem Molekulargewicht bis etwa 1 000, vorzugsweise bis etwa 600. Auch Polypropylenglykol und Polybutylenglykol sowie Polymethylenglykol sind brauchbar. Zweckmäßigerweise werden Ester als Weichmacher eingesetzt, z.B. flüssige Polyester und Glycerinester wie Glycerindiacetat und Glycerintriacetat sowie Neopentylglykoldibenzoat, Glyceryltribenzoat. Pentaerythritoltetrabenzoat und 1.4-Cyclohexandimethanoldibenzoat. Schließlich können auch Alkylmonoamine und Fettsäuren mit vorzugsweise 8 bis 36 C-Atomen brauchbar sein.

Als übliche Hilfs- und Zusatzstoffe seien Stabilisatoren und Antioxidantien genannt, z.B. Tris(nonylphenyl)-phosphit.

Die obigen Komponenten ergeben den erfindungsgemäßen laugenlöslichen Schmelzklebstoff. Er ist in Wasser nicht löslisch, auch wenn einzelne Komponenten löslich sein sollten. Er zeichnet sich daher z.B. durch eine hohe Schwitzwasserbeständigkeit aus.

Die thermische Stabilität des erfindungsgemäßen Schmelzklebstoffes ist für einen dauerhaften Einsatz (Mehrschichtenbetrieb) bei Verarbeitungstemperaturen bis zu

gegebenenfalls teilhydriertem Kolophonium mit niedrigen Erweichungsbereichen wie z.B. Methyl-, Diethylenglykol-, Glycerin- und Pentaerythrit-Ester,

- 9 -

- c) Acrylsäure-Copolymerisate, vorzugsweise Styrol-Acrylsäure-Copolymere und
- d) ein Harz auf Basis funktioneller Kohlenwasserstoffharze.

Bevorzugt ist es, als klebrigmachendes Harz einen Alkylester von teilhydriertem Kolophonium einzusetzen, wobei die Alkylgruppe vorzugsweise 1 bis 6 C-Atome enthält.

Der Weichmacher ist in dem Schmelzklebstoff vorzugsweise in einer Konzentration von 5 bis 20 Gew.-% enthalten. Brauchbare Weichmacher sind 1- oder mehrwertige Alkohole, vorzugsweise Glykolmonophenylether, Hexamethylenglykol, Glycerin und insbesondere Polyalkylenglykole mit einer Molmasse von 200 bis 6 000. Bevorzugt sind Polyethylenglykole mit einem Molekulargewicht bis etwa 1 000, vorzugsweise bis etwa 600. Auch Polypropylenglykol und Polybutylenglykol. sowie Polymethylenglykol sind brauchbar. Zweckmäßigerweise werden Ester als Weichmacher eingesetzt, z.B. flüssige Polyester und Glycerinester wie Glycerindiacetat und Glycerintriacetat sowie Neopentylglykoldibenzoat, Glyceryltribenzoat, Pentaerythritoltetrabenzoat und 1.4-Cyclohexandimethanoldibenzoat. Schließlich können auch Alkylmonoamine und Fettsäuren mit vorzugsweise 8 bis 36 C-Atomen brauchbar sein.

Als übliche Hilfs- und Zusatzstoffe seien Stabilisatoren und Antioxidantien genannt, z.B. Tris(nonylphenyl)-phosphit.

Die obigen Komponenten ergeben den erfindungsgemäßen laugenlöslichen Schmelzklebstoff. Er ist in Wasser nicht löslisch, auch wenn einzelne Komponenten löslich sein sollten. Er zeichnet sich daher z.B. durch eine hohe Schwitzwasserbeständigkeit aus.

Die thermische Stabilität des erfindungsgemäßen Schmelzklebstoffes ist für einen dauerhaften Einsatz (Mehrschichtenbetrieb) bei Verarbeitungstemperaturen bis zu

160 °C für die Praxis ausreichend. Das ist überraschend angesichts der thermischen Instabilität einzelne Rohstoffe, z.B. der von Polyethern und von verseifbaren Polyestern.

Die Viskosität des erfindungsgemäßen Schmelzklebstoffes ist mit maximal 1 bis 2 Pas bei 140 °C (Brookfield, Thermacell RVT II, ASTM D3236-88) bemerkenswert niedrig angesichts der hohen polaren Kräfte einzelner Rohstoffe. Der erfindungsgemäße Schmelzklebstoff kann daher auf einer Vielzahl von Anlagen eingesetzt werden.

Die Klebeeigenschaften des erfindungsgemäßen Schmelzklebstoffes hängen stark von der Zusammensetzung der obengenannten Rohstoffe ab und können daher anhand des Fachwissens leicht an die konkrete Aufgabenstellung angepaßt werden. So können dauerklebrige Schmelzklebstoffe durch eine hohe Konzentration an Weichmacher erhalten werden. Schmelzklebstoffe mit einer ausreichenden Klebrigkeit zum Etikettieren und einer sehr geringen Haftung bei Raumtemperatur können durch eine geringe Konzentration des Weichmachers, insbesondere des Polyols erhalten werden. Derartige Klebstoffe eignen sich als Mitnahme-Klebstoff für die Rundumetiketten, da sich so die Etiketten vor der Reinigung des Hohlkörpers leicht entfernen lassen.

Aufgrund der Variationsmöglichkeiten der Klebeeigenschaften durch Variation der Rezeptur eignet sich der erfindungsgemäße Klebstoff nicht nur als Mitnahme-Klebstoff für Rundumetiketten, sondern darüber hinaus auch zum Verkleben von Papier, Pappe und Kunststoffen sowie im Non-Woven-Bereich.

Als Überlappungs-Klebstoff setzt man einen üblichen Etikettier-Klebstoff mit einer ausreichenden Flexibilität ein. Sie dient dem Ausgleich bei einer Flaschenausdehnung in Folge von Kohlendioxidaustritt bei Flaschen aus thermoplastischem Kunststoff bei erhöhter Temperatur. Der Überlappungs-Klebstoff enthält klebrigmachende Harze als Hauptkomponente, Weichmacher und Polymere als Nebenkomponente sowie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe. Dieser Überlappungs-Klebstoff weist gegenüber dem Mitnahme-Klebstoff eine mehr oder weniger gleichbleibende Klebrigkeit über einen weiten Temperaturbereich

160 °C für die Praxis ausreichend. Das ist überraschend angesichts der thermischen Instabilität einzelne Rohstoffe, z.B. der von Polyethern und von verseifbaren Polyestern.

Die Viskosität des erfindungsgemäßen Schmelzklebstoffes ist mit maximal 1 bis 2 Pas bei 140 °C (Brookfield, Thermacell RVT II, ASTM D3236-88) bemerkenswert niedrig angesichts der hohen polaren Kräfte einzelner Rohstoffe. Der erfindungsgemäße Schmelzklebstoff kann daher auf einer Vielzahl von Anlagen eingesetzt werden.

Die Klebeeigenschaften des erfindungsgemäßen Schmelzklebstoffes hängen stark von der Zusammensetzung der obengenannten Rohstoffe ab und können daher anhand des Fachwissens leicht an die konkrete Aufgabenstellung angepaßt werden. So können dauerklebrige Schmelzklebstoffe durch eine hohe Konzentration an Weichmacher erhalten werden. Schmelzklebstoffe mit einer ausreichenden Klebrigkeit zum Etikettieren und einer sehr geringen Haftung bei Raumtemperatur können durch eine geringe Konzentration des Weichmachers, insbesondere des Polyols erhalten werden. Derartige Klebstoffe eignen sich als Mitnahme-Klebstoff für die Rundumetiketten, da sich so die Etiketten vor der Reinigung des Hohlkörpers leicht entfernen lassen.

Aufgrund der Variationsmöglichkeiten der Klebeeigenschaften durch Variation der Rezeptur eignet sich der erfindungsgemäße Klebstoff nicht nur als Mitnahme-Klebstoff für Rundumetiketten, sondern darüber hinaus auch zum Verkleben von Papier, Pappe und Kunststoffen sowie im Non-Woven-Bereich.

Als Überlappungs-Klebstoff setzt man einen üblichen Etikettier-Klebstoff mit einer ausreichenden Flexibilität ein. Sie dient dem Ausgleich bei einer Flaschenausdehnung in Folge von Kohlendioxidaustritt bei Flaschen aus thermoplastischem Kunststoff bei erhöhter Temperatur. Der Überlappungs-Klebstoff enthält klebrigmachende Harze als Hauptkomponente, Weichmacher und Polymere als Nebenkomponente sowie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe. Dieser Überlappungs-Klebstoff weist gegenüber dem Mitnahme-Klebstoff eine mehr oder weniger gleichbleibende Klebrigkeit über einen weiten Temperaturbereich

- 11 -

zwischen -10 und 200 °C auf. Bei der Auftragung dieses Überlappungsklebstoffs ist allerdings darauf zu achten, daß dieser Klebstoff nicht mit dem Behälter, insbesondere der Flasche in Berührung kommt.

Sofern bei den Hohlkörpern, insbesondere Flaschen, eine derartige Flexibilität nicht verlangt wird, kann man als Überlappungsklebstoff auch den vorgenannten Mitnahme-Klebstoff selbst einsetzen.

Bei den zu verklebenden Körpern im Sinne der vorliegenden Erfindung handelt es sich insbesondere um Hohlkörper wie Flaschen, Dosen, Fässer, Hülsen oder Kartuschen. Sie bestehen im wesentlichen aus gegebenenfalls plattiertem oder galvanisiertem Metall - beispielsweise Weißblech oder Aluminium -, Glas oder thermoplastischen Kunststoffen wie Polyethylenterephthalat, Polycarbonat, Polyethylen, Polypropylen, Polyvinylchlorid oder Polystyrol. Bevorzugt wird ein polarer Kunststoff, insbesondere ein Polyester. Solche Hohlkörper sind insbesondere für Mineralwasser und Erfrischungsgetränke im Gebrauch.

Die Etiketten bestehen zum einen aus thermoplastischen Kunststoffen wie Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol, Polyvinylchlorid oder Zellglas. Bevorzugt ist es, Etiketten aus einer Folie auf der Basis von unpolaren Kunststoffen, insbesondere von orientiertem Polypropylen (OPP) einzusetzen. Dann wird zweckmäßigerweise ein Mitnahme-Klebstoff auf Poly-α-Olefin-Basis verwendet. Weiterhin können die Rundumetiketten aber auch auf Papier basieren, gegebenenfalls in Kombination mit einem Polymeren. Je nach Material und Herstellverfahren kommen beispielsweise folgende Etiketten in Frage: einfache Etiketten aus unveredeltem Papier, Etiketten aus veredeltem Papier, Hochglanzetiketten aus gußgestrichenen Etikettenpapieren, Etiketten aus aluminiumgedampften Papieren und Etiketten aus aluminiumkaschierten Papieren.

An die Form der Etiketten werden keine besonderen Anforderungen gestellt. Allerdings müssen es Rundumetiketten sein.

- 11 -

zwischen -10 und 200 °C auf. Bei der Auftragung dieses Überlappungsklebstoffs ist allerdings darauf zu achten, daß dieser Klebstoff nicht mit dem Behälter, insbesondere der Flasche in Berührung kommt.

Sofern bei den Hohlkörpern, insbesondere Flaschen, eine derartige Flexibilität nicht verlangt wird, kann man als Überlappungsklebstoff auch den vorgenannten Mitnahme-Klebstoff selbst einsetzen.

Bei den zu verklebenden Körpern im Sinne der vorliegenden Erfindung handelt es sich insbesondere um Hohlkörper wie Flaschen, Dosen, Fässer, Hülsen oder Kartuschen. Sie bestehen im wesentlichen aus gegebenenfalls plattiertem oder galvanisiertem Metall - beispielsweise Weißblech oder Aluminium -, Glas oder thermoplastischen Kunststoffen wie Polyethylenterephthalat, Polycarbonat, Polyethylen, Polypropylen, Polyvinylchlorid oder Polystyrol. Bevorzugt wird ein polarer Kunststoff, insbesondere ein Polyester. Solche Hohlkörper sind insbesondere für Mineralwasser und Erfrischungsgetränke im Gebrauch.

Die Etiketten bestehen zum einen aus thermoplastischen Kunststoffen wie Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol, Polyvinylchlorid oder Zellglas. Bevorzugt ist es, Etiketten aus einer Folie auf der Basis von unpolaren Kunststoffen, insbesondere von orientiertem Polypropylen (OPP) einzusetzen. Dann wird zweckmäßigerweise ein Mitnahme-Klebstoff auf Poly-α-Olefin-Basis verwendet. Weiterhin können die Rundumetiketten aber auch auf Papier basieren, gegebenenfalls in Kombination mit einem Polymeren. Je nach Material und Herstellverfahren kommen beispielsweise folgende Etiketten in Frage: einfache Etiketten aus unveredeltem Papier, Etiketten aus veredeltem Papier, Hochglanzetiketten aus gußgestrichenen Etikettenpapieren, Etiketten aus aluminiumgedampften Papieren und Etiketten aus aluminiumkaschierten Papieren.

An die Form der Etiketten werden keine besonderen Anforderungen gestellt. Allerdings müssen es Rundumetiketten sein.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Verbindung von - gegebenenfalls Schwächungsstreifen enthaltenden - Rundumetiketten mit Körpern, insbesondere Hohlkörpern, mittels eines Klebstoff-Systems der vorgenannten Art mit der Schrittfolge:

- a. Übertragen eines Mitnahme-Klebstoffs bei 80 bis 200 °C, vorzugsweise bei 120 bis 180 °C im Falle von nicht-laugenlöslichen Schmelzklebstoffen auf der Basis von Poly-α-Olefinen und 90 bis 160 °C im Falle von laugenlöslichen Schmelzklebstoffen auf der Basis von Estern, auf wenigstens einen Teil der Rückseite eines Rundumetiketts, oder auf die Flasche.
- b. Herumführen des Rundumetiketts und Verbindung der Rückseite des einen Endes mit der Vorderseite des anderen Endes durch den Überlappungsklebstoff und
- c. Abkühlenlassen des Rundumetiketts.

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Ablösen der erfindungsgemäß verklebten Rundumetiketten von Hohlkörpern, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Rundumetikett nach seiner Durchtrennung - gegebenenfalls an den Schwächungsstellen - durch leichte mechanische Einwirkung vom Hohlkörper getrennt wird. Dies geschieht bevorzugt in der Weise, daß das Rundumetikett nach seiner Durchtrennung durch leichte mechanische Einwirkung vom Hohlkörper getrennt wird, insbesondere aber, daß die mechanische Einwirkung mittels Druckluft, gegeneinander laufenden Rollen, die das Etikett von der Flasche ziehen, oder Wasserdruck erfolgt. Das erfindungsgemäße Klebstoff-System eignet sich daher insbesondere für recyclebare Hohlkörper im Sinne von Mehrweg-Gebinden und stofflichem Recycling.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist schließlich die Verwendung des erfindungsgemäßen Etikettierklebstoff-Systems zum Etikettieren von Hohlkörpern,

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Verbindung von - gegebenenfalls Schwächungsstreifen enthaltenden - Rundumetiketten mit Körpern, insbesondere Hohlkörpern, mittels eines Klebstoff-Systems der vorgenannten Art mit der Schrittfolge:

- a. Übertragen eines Mitnahme-Klebstoffs bei 80 bis 200 °C, vorzugsweise bei 120 bis 180 °C im Falle von nicht-laugenlöslichen Schmelzklebstoffen auf der Basis von Poly-α-Olefinen und 90 bis 160 °C im Falle von laugenlöslichen Schmelzklebstoffen auf der Basis von Estern, auf wenigstens einen Teil der Rückseite eines Rundumetiketts, oder auf die Flasche.
- b. Herumführen des Rundumetiketts und Verbindung der Rückseite des einen Endes mit der Vorderseite des anderen Endes durch den Überlappungsklebstoff und
- c. Abkühlenlassen des Rundumetiketts.

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Ablösen der erfindungsgemäß verklebten Rundumetiketten von Hohlkörpern, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Rundumetikett nach seiner Durchtrennung - gegebenenfalls an den Schwächungsstellen - durch leichte mechanische Einwirkung vom Hohlkörper getrennt wird. Dies geschieht bevorzugt in der Weise, daß das Rundumetikett nach seiner Durchtrennung durch leichte mechanische Einwirkung vom Hohlkörper getrennt wird, insbesondere aber, daß die mechanische Einwirkung mittels Druckluft, gegeneinander laufenden Rollen, die das Etikett von der Flasche ziehen, oder Wasserdruck erfolgt. Das erfindungsgemäße Klebstoff-System eignet sich daher insbesondere für recyclebare Hohlkörper im Sinne von Mehrweg-Gebinden und stofflichem Recycling.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist schließlich die Verwendung des erfindungsgemäßen Etikettierklebstoff-Systems zum Etikettieren von Hohlkörpern,

insbesondere von Flaschen aus Glas, Metall und/oder Kunststoffkörpern mit Rundumetiketten.

Das erfindungsgemäße Klebstoff-System eignet sich auch für Hochleistungsmaschinen mit z.B. 10 Etikettierungen pro Sekunde.

Die vorstehende Erfindung wird nachstehend durch Ausführungsbeispiele näher erläutert.

A) Schmelzklebstoff auf der Basis von Poly- $\alpha$ -Olefinen Herstellbeispiel A1:

27 Gewichtsteile des Weichmachers Phthalsäuredicyclohexylesters, 38,5 Gewichtsteile eines Polyethylenwachses sowie 0,5 Gewichtsteile eines Antioxidans werden bei etwa 150 °C so lange gemischt, bis eine homogene Mischung erhalten worden ist. Daraufhin werden 34 Gewichtsteile eines amorphen Poly-α-olefins mit einem Molekulargewicht von etwa 35.000 g/Mol zu dieser Mischung hinzugegeben.

Von dem vorstehend beschriebenen Mitnahme-Klebstoff wurde auf einer Kofler-Bank ein 100 µm dicker und 1 cm breiter Film aufgebracht, hierauf eine 1 cm breite Etikettenfolie aus orientierten Polypropylen aufgelegt und leicht aufgedrückt. Die verklebte Fläche hatte eine Größe von 1 cm x 1 cm. Die Folie wird mit Hilfe einer Zugprüfmaschine abgezogen. Die hierzu notwendige Kraft kann an der Zugprüfmaschine abgelesen werden. Die Beurteilung der Klebrigkeit und damit der Mitnahmeeigenschaften erfolgte durch Rollen einer Flasche über Etikett mit Klebstoff auf einer derartigen Heizbank, wobei folgende Meßwerte für die Klebkraft erhalten wurden:

Temperatur (°C)	60	70						130		
Klebkraft (N/mm²)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,008	0,020	0,016	0,004	0,004	0,002

insbesondere von Flaschen aus Glas, Metall und/oder Kunststoffkörpern mit Rundumetiketten.

Das erfindungsgemäße Klebstoff-System eignet sich auch für Hochleistungsmaschinen mit z.B. 10 Etikettierungen pro Sekunde.

Die vorstehende Erfindung wird nachstehend durch Ausführungsbeispiele näher erläutert.

A) Schmelzklebstoff auf der Basis von Poly-α-Olefinen Herstellbeispiel A1:

27 Gewichtsteile des Weichmachers Phthalsäuredicyclohexylesters, 38,5 Gewichtsteile eines Polyethylenwachses sowie 0,5 Gewichtsteile eines Antioxidans werden bei etwa 150 °C so lange gemischt, bis eine homogene Mischung erhalten worden ist. Daraufhin werden 34 Gewichtsteile eines amorphen Poly-α-olefins mit einem Molekulargewicht von etwa 35.000 g/Mol zu dieser Mischung hinzugegeben.

Von dem vorstehend beschriebenen Mitnahme-Klebstoff wurde auf einer Kofler-Bank ein 100 µm dicker und 1 cm breiter Film aufgebracht, hierauf eine 1 cm breite Etikettenfolie aus orientierten Polypropylen aufgelegt und leicht aufgedrückt. Die verklebte Fläche hatte eine Größe von 1 cm x 1 cm. Die Folie wird mit Hilfe einer Zugprüfmaschine abgezogen. Die hierzu notwendige Kraft kann an der Zugprüfmaschine abgelesen werden. Die Beurteilung der Klebrigkeit und damit der Mitnahmeeigenschaften erfolgte durch Rollen einer Flasche über Etikett mit Klebstoff auf einer derartigen Heizbank, wobei folgende Meßwerte für die Klebkraft erhalten wurden:

Temperatur (°C)	60	70	80	90	100	110	120	130	140	150
Klebkraft (N/mm²)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,008	0,020	0,016	0,004	0,004	0,002

### Herstellbeispiel A2:

Ein üblicher Überlappungs-Schmelzklebstoff zum Etikettieren von Dosen, Glasund Polyethylenterephthalatflaschen wurde beispielsweise nach der Lehre des US-Patents 4749739 hergestellt durch Umsetzen in der Wärme von 50 Gewichtsteilen eines amorphen Poly-α-olefins, 20 Gewichtsteilen eines synthetischen Polycarbonharzes, 20 Gewichtsteilen eines Glycerinesters von teilhydriertem Kolophonium, 10 Teilen eines synthetischen Hartwachses auf Basis eines Polyethylenwachses, welches über das Fischer-Tropsch-Verfahren erhalten worden ist sowie 0,4 Gewichtsteile Antioxidantien.

### Anwendungsbeispiel A1:

Ein Mitnahme-Klebstoff gemäß Beispiel 1 wurde bei 145 °C in einer Menge von 50 g/m² auf die Rückseite von Etiketten, auf einer Contiroll-Etikettiermaschine, Fa. Krones, Neutraubling, aufgebracht und diente dazu, das Etikett mitzunehmen und bis zur Überlappungsverklebung auf der Flasche zu fixieren. Daraufhin wurde auf den Vorderbereich der Rückseite des Etiketts ein Überlappungsklebstoff gemäß Herstellbeispiel 2 aufgetragen, allerdings in der Weise, daß er nicht mit der Flasche direkt in Berührung kommt.

Nachdem die Polyethylenterephthalatflasche einschließlich Umhüllungsetikett die Etikettiermaschine verlassen hat, kommt es nach dem Abkühlen durch die Überlappungsverklebung zu einem stramm auf der Flasche sitzenden Etikett.

Die Deetikettierung selbst erfolgt in der Weise, daß das Etikett an den gegebenenfalls vorhandenen Schwächungsstreifen durchtrennt wird. Hierdurch wird das Etikett nur noch durch den Mitnahme-Klebstoff 1 gehalten, der aber, wie vorstehend unter Beispiel 1 gezeigt, im kalten Zustand, d. h. bei Raumtemperatur,

## Herstellbeispiel A2:

Ein üblicher Überlappungs-Schmelzklebstoff zum Etikettieren von Dosen, Glasund Polyethylenterephthalatflaschen wurde beispielsweise nach der Lehre des US-Patents 4749739 hergestellt durch Umsetzen in der Wärme von 50 Gewichtsteilen eines amorphen Poly-α-olefins, 20 Gewichtsteilen eines synthetischen Polycarbonharzes, 20 Gewichtsteilen eines Glycerinesters von teilhydriertem Kolophonium, 10 Teilen eines synthetischen Hartwachses auf Basis eines Polyethylenwachses, welches über das Fischer-Tropsch-Verfahren erhalten worden ist sowie 0,4 Gewichtsteile Antioxidantien.

### Anwendungsbeispiel A1:

Ein Mitnahme-Klebstoff gemäß Beispiel 1 wurde bei 145 °C in einer Menge von 50 g/m² auf die Rückseite von Etiketten, auf einer Contiroll-Etikettiermaschine, Fa. Krones, Neutraubling, aufgebracht und diente dazu, das Etikett mitzunehmen und bis zur Überlappungsverklebung auf der Flasche zu fixieren. Daraufhin wurde auf den Vorderbereich der Rückseite des Etiketts ein Überlappungsklebstoff gemäß Herstellbeispiel 2 aufgetragen, allerdings in der Weise, daß er nicht mit der Flasche direkt in Berührung kommt.

Nachdem die Polyethylenterephthalatflasche einschließlich Umhüllungsetikett die Etikettiermaschine verlassen hat, kommt es nach dem Abkühlen durch die Überlappungsverklebung zu einem stramm auf der Flasche sitzenden Etikett.

Die Deetikettierung selbst erfolgt in der Weise, daß das Etikett an den gegebenenfalls vorhandenen Schwächungsstreifen durchtrennt wird. Hierdurch wird das Etikett nur noch durch den Mitnahme-Klebstoff 1 gehalten, der aber, wie vorstehend unter Beispiel 1 gezeigt, im kalten Zustand, d. h. bei Raumtemperatur,

oder 20 °C bis 40 °C, eine nur noch sehr geringe Klebrigkeit besitzt und insofem kann das Etikett bereits bei leichter mechanischer Beanspruchung von der Flasche entfernt werden. Dabei verbleibt der Klebstoff vollständig auf dem Etikett. Das gilt auch, wenn die etikettierte Flasche vor der Deetikettierung unter üblichen Bedingungen (40 °C, Beregnung) gelagert wurde.

# B) Laugenlösbare Schmelzklebstoffe Herstellbeispiel B1:

Herstellung eines Mitnahme-Klebstoffs mit einem bei Applikationstem-peratur besseren Klebeverhalten als bei Raumtemperatur, der laugenlöslich ist.

Ein Mitnahme-Klebstoff wird durch Mischen von

59,0 Gew.-% des gesättigten aromatischen Polyesters Phthalopal<sup>®</sup> NP (ein ölfreies Phthalat-Harz, welches von der BASF AG vertrieben wird), auf der Basis von Phthalsäure, Pentaerythrit und Neopentylglykol,

- 20,0 Gew.-% eines Styrol-Acrylsäure-Copolymers (ACX 12-436).
- 10,0 Gew.-% eines Kolophoniumalkylesters (Herkolyn<sup>®</sup> D von der Her-cules Inc. vertrieben) hier speziell ein Methylester von teilhydriertem Kolophonium,
- 10,0 Gew.-% eines Polyethylenglykols mit einer Molekularmasse von 400 (Polydiol 400) sowie
- 1,0 Gew.-% eines Stabilisators (Irgafos<sup>®</sup> TNPP vertrieben von Ciba Geigy), auf der Basis von Tris(nonylphenyl)phosphit unter Erwärmen und Homogenisieren hergestellt.

#### Herstellbeispiel 2:

Ein üblicher Überlappungs-Schmelzklebstoff zum Etikettieren von Do-sen, Glasund Polyethylenflaschen wurde beispielsweise nach der Lehre des US-Patents 4749739 hergestellt durch Umsetzen in der Wärme von 50 Gew.-Teilen eines oder 20 °C bis 40 °C, eine nur noch sehr geringe Klebrigkeit besitzt und insofem kann das Etikett bereits bei leichter mechanischer Beanspruchung von der Flasche entfernt werden. Dabei verbleibt der Klebstoff vollständig auf dem Etikett. Das gilt auch, wenn die etikettierte Flasche vor der Deetikettierung unter üblichen Bedingungen (40 °C, Beregnung) gelagert wurde.

# B) Laugenlösbare Schmelzklebstoffe Herstellbeispiel B1:

Herstellung eines Mitnahme-Klebstoffs mit einem bei Applikationstem-peratur besseren Klebeverhalten als bei Raumtemperatur, der laugenlöslich ist.

Ein Mitnahme-Klebstoff wird durch Mischen von

- 59,0 Gew.-% des gesättigten aromatischen Polyesters Phthalopal<sup>®</sup> NP (ein ölfreies Phthalat-Harz, welches von der BASF AG vertrieben wird), auf der Basis von Phthalsäure, Pentaerythrit und Neopentylglykol,
- 20,0 Gew.-% eines Styrol-Acrylsäure-Copolymers (ACX 12-436),
- 10,0 Gew.-% eines Kolophoniumalkylesters (Herkolyn D von der Her-cules Inc. vertrieben) hier speziell ein Methylester von teilhydriertem Kolophonium,
- 10,0 Gew.-% eines Polyethylenglykols mit einer Molekularmasse von 400 (Polydiol 400) sowie
- 1,0 Gew.-% eines Stabilisators (Irgafos<sup>®</sup> TNPP vertrieben von Ciba Geigy), auf der Basis von Tris(nonylphenyl)phosphit unter Erwärmen und Homogenisieren hergestellt.

#### Herstellbeispiel 2:

Ein üblicher Überlappungs-Schmelzklebstoff zum Etikettieren von Do-sen, Glasund Polyethylenflaschen wurde beispielsweise nach der Lehre des US-Patents 4749739 hergestellt durch Umsetzen in der Wärme von 50 Gew.-Teilen eines amorphen Poly-α-olefins (vertrieben von der Hüls AG unter der Bezeichnung Vestoplast V3649) 20 Gew.-Teilen eines synthetischen Polyterpenharzes (Wingtack<sup>®</sup> 95, Goodyear Tire & Rubber Company), 20 Gew.-Teilen eines Glycerinesters von teilhydriertem Kolophonium (Fhoral<sup>®</sup> 85, Hercules Inc.), 10 Gew.-Tei-len eines synthetischen Hartwachses auf Basis eines Polyethylenwachses, welches über das Fischer-Tropsch-Verfahren erhalten wor-den ist (Vestowax A 616, Hüls AG) sowie je 0,2 Gew.-Teilen des Anti-oxidants Irganox<sup>®</sup> 1010 (Ciba-Geigy) sowie des weiteren Antioxidants Irganox<sup>®</sup> PS 802 (Ciba-Geigy)

#### Anwendungsbeispiel B:1

Der Mitnahme-Klebstoff wird bei 120 bis 150 °C auf eine Flasche aus Polycarbonat aufgetragen und besitzt bei dieser Temperatur eine ausreichende Kleb-rigkeit, um das Rundumetikett, aus Polypropylen, aus dem Etikettenkasten zu entnehmen. Das Etikett wird daraufhin solange auf der Flasche fixiert, bis mit einem Überlappungs-Klebstoff gemäß Beispiel 2, der auf die Rückseite des Etikettenendes aufgetragen wird, das Etikett ausreichend stramm auf der Flasche sitzt.

Für kleine Flaschen mit nur geringer Volumenausdehnung und für Pa-pieretiketten läßt sich auch der Mitnahme-Klebstoff gemäß Beispiel 1 für die Überlappungsklebung, also als Überlappungs-Klebstoff verwen-den.

Der Mitnahme-Klebstoff zeichnet sich insbesondere dadurch aus, daß er im kalten Zustand bzw Lagerzustand (Raumtemperatur) nur eine geringe Klebrigkeit besitzt, so daß sich das Etikett nach der Auftren-nung - beispielsweise mittels eines Messers - sehr leicht von der Flasche lösen läßt. Ein Materialriß insbesondere bei Papieretiketten tritt hier nicht auf, dies hat gegenüber dem üblichen Verfahren des Standes der Technik den Vorteil, daß das Etikett auf diese Weise vollständig vor der Flaschenwaschanlage entfernt wird. Eine Verun-reinigung der Waschlauge mit Papierresten findet daher nicht statt. Nach dem Ablösen der Etiketten mittels

amorphen Poly-α-olefins (vertrieben von der Hüls AG unter der Bezeichnung Vestoplast V3649) 20 Gew.-Teilen eines synthetischen Polyterpenharzes (Wingtack 95, Goodyear Tire & Rubber Company), 20 Gew.-Teilen eines Glycerinesters von teilhydriertem Kolophonium (Fhoral 85, Hercules Inc.), 10 Gew.-Tei-len eines synthetischen Hartwachses auf Basis eines Polyethylenwachses, welches über das Fischer-Tropsch-Verfahren erhalten wor-den ist (Vestowax A 616, Hüls AG) sowie je 0,2 Gew.-Teilen des Anti-oxidants Irganox 1010 (Ciba-Geigy) sowie des weiteren Antioxidants Irganox PS 802 (Ciba-Geigy).

### Anwendungsbeispiel B:1

Der Mitnahme-Klebstoff wird bei 120 bis 150 °C auf eine Flasche aus Polycarbonat aufgetragen und besitzt bei dieser Temperatur eine ausreichende Kleb-rigkeit, um das Rundumetikett, aus Polypropylen, aus dem Etikettenkasten zu entnehmen. Das Etikett wird daraufhin solange auf der Flasche fixiert, bis mit einem Überlappungs-Klebstoff gemäß Beispiel 2, der auf die Rückseite des Etikettenendes aufgetragen wird, das Etikett ausreichend stramm auf der Flasche sitzt.

Für kleine Flaschen mit nur geringer Volumenausdehnung und für Pa-pieretiketten läßt sich auch der Mitnahme-Klebstoff gemäß Beispiel 1 für die Überlappungsklebung, also als Überlappungs-Klebstoff verwen-den.

Der Mitnahme-Klebstoff zeichnet sich insbesondere dadurch aus, daß er im kalten Zustand bzw Lagerzustand (Raumtemperatur) nur eine geringe Klebrigkeit besitzt, so daß sich das Etikett nach der Auftren-nung - beispielsweise mittels eines Messers - sehr leicht von der Flasche lösen läßt. Ein Materialriß insbesondere bei Papieretiketten tritt hier nicht auf, dies hat gegenüber dem üblichen Verfahren des Standes der Technik den Vorteil, daß das Etikett auf diese Weise vollständig vor der Flaschenwaschanlage entfernt wird. Eine Verun-reinigung der Waschlauge mit Papierresten findet daher nicht statt. Nach dem Ablösen der Etik tten mittels

leichter mechanischer Bean-spruchung verbleibt der Klebstoff größtenteils auf der Flasche, löst sich aber im anschließenden Laugenbad - beispielsweise in einer 1-% Natronlaugelösung bei 80 °C sehr schnell, d.h. innerhalb von 2 bis 10 Minuten und vollständig auf. Der erfindungsgemäße Mitnahme-Klebstoff ist kaum hygroskopisch und fettet selbst durch unbeschichtete Papieretiketten nicht durch.

leichter mechanischer Bean-spruchung verbleibt der Klebstoff größtenteils auf der Flasche, löst sich aber im anschließenden Laugenbad - beispielsweise in einer 1-% Natronlaugelösung bei 80 °C sehr schnell, d.h. innerhalb von 2 bis 10 Minuten und vollständig auf. Der erfindungsgemäße Mitnahme-Klebstoff ist kaum hygroskopisch und fettet selbst durch unbeschichtete Papieretiketten nicht durch.

### Patentansprüche

- 1. Klebstoff-System aus Schmelzklebstoffen zum Verkleben eines Rundumetiketts auf einen K\u00f6rper, umfassend einen Mitnahme-Klebstoff und einen \u00fcberlappungsklebstoff, dadurch gekennzeichnet, da\u00db der Mitnahme-Klebstoff bei seiner Applikationstemperatur eine f\u00fcr die Etikettierung ausreichende Klebkraft und im abgebundenen Zustand auf dem K\u00f6rper oder dem Etikett praktisch keine Klebkraft aufweist.
- Klebstoff-System nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine Klebkraft von 0,005 bis 0,030 N/mm² bei seiner Applikationstemperatur im Bereich von 80 bis 200 °C.
- 3. Klebstoff-System nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Mitnahme-Klebstoff 10 bis 100 Gew.-% wenigstens eines amorphen Poly-αolefins, 0 bis 40 Gew.-% wenigstens eines Weichmachers auf Basis eines aromatischen Dicarbonsäureesters, 0 bis 50 Gew.-% wenigstens eines natürlichen, chemisch modifizierten oder synthetischen Wachses sowie gegebenenfalls übliche Hilfs- und Zusatzstoffe enthält.
- 4. Klebstoff-System nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Mitnahme-Klebstoff in einer 1%igen Natronlauge innerhalb eines Tages bei 50 °C im wesentlichen rückstandsfrei lösbar ist.

#### Patentansprüche

- 1. Klebstoff-System aus Schmelzklebstoffen zum Verkleben eines Rundumetiketts auf einen Körper, umfassend einen Mitnahme-Klebstoff und einen Überlappungsklebstoff, dadurch gekennzeichnet, daß der Mitnahme-Klebstoff bei seiner Applikationstemperatur eine für die Etikettierung ausreichende Klebkraft und im abgebundenen Zustand auf dem Körper oder dem Etikett praktisch keine Klebkraft aufweist.
- Klebstoff-System nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine Klebkraft von 0,005 bis 0,030 N/mm<sup>2</sup> bei seiner Applikationstemperatur im Bereich von 80 bis 200 °C.
- 3. Klebstoff-System nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Mitnahme-Klebstoff 10 bis 100 Gew.-% wenigstens eines amorphen Poly-αolefins, 0 bis 40 Gew.-% wenigstens eines Weichmachers auf Basis eines aromatischen Dicarbonsäureesters, 0 bis 50 Gew.-% wenigstens eines natürlichen, chemisch modifizierten oder synthetischen Wachses sowie gegebenenfalls übliche Hilfs- und Zusatzstoffe enthält.
- 4 Klebstoff-System nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Mitnahme-Klebstoff in einer 1%igen Natronlauge innerhalb eines Tages bei 50 °C im wesentlichen rückstandsfrei lösbar ist.

- 5. Klebstoff-System nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Mitnahme-Klebstoff
  - I. 20 bis 98 Gew.-% wenigstens laugenlösbaren Rückgrat-Polymeren,
  - II. 1 bis 70 Gew.-% wenigstens eines Harzes auf Basis funktioneller Kohlenwasserstoffharze und gegebenenfalls modifizierter Naturharze,
  - III. 0,5 bis 30 Gew.-% wenigstens eines Weichmachers und
  - IV. 0 bis 3 Gew.-% mindestens eines üblichen Hilfs- und Zusatzstoffes enthält.
- 6. Klebstoff-System nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Überlappungs-Klebstoff klebrigmachende Harze als Hauptkomponente, Weichmacher und Polymere als Nebenkomponenten sowie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe enthält.
- 7. Verfahren zur Herstellung einer wieder leicht lösbaren Verbindung von gegebenenfalls Schwächungsstreifen enthaltenden Rundumetiketten mit Körpern mittels eines Klebstoff-Systems nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6 mit folgender Schrittfolge:
  - a. Auftragung des Mitnahme-Klebstoffs bei 80 bis 200 °C auf wenigstens einen Teil der Oberfläche des Rundumetiketts oder auf den Behälter,
  - b. Herumführen des Rundumetiketts und Verbinden der Rückseite des einen Endes mit der Vorderseite des anderen Endes durch den Überlappungs-Klebstoff und
  - c. Abkühlenlassen des Rundumetiketts.

WO 97/01483 PCT/EP96/02753

- 19 -

- 5. Klebstoff-System nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Mitnahme-Klebstoff
  - I. 20 bis 98 Gew.-% wenigstens laugenlösbaren Rückgrat-Polymeren,
  - II. 1 bis 70 Gew.-% wenigstens eines Harzes auf Basis funktioneller Kohlenwasserstoffharze und gegebenenfalls modifizierter Naturharze,
  - III. 0,5 bis 30 Gew.-% wenigstens eines Weichmachers und
  - IV. 0 bis 3 Gew.-% mindestens eines üblichen Hilfs- und Zusatzstoffes enthält.
- 6. Klebstoff-System nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Überlappungs-Klebstoff klebrigmachende Harze als Hauptkomponente, Weichmacher und Polymere als Nebenkomponenten sowie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe enthält.
- 7. Verfahren zur Herstellung einer wieder leicht lösbaren Verbindung von gegebenenfalls Schwächungsstreifen enthaltenden Rundumetiketten mit Körpern mittels eines Klebstoff-Systems nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6 mit folgender Schrittfolge:
  - a. Auftragung des Mitnahme-Klebstoffs bei 80 bis 200 °C auf wenigstens einen Teil der Oberfläche des Rundumetiketts oder auf den Behälter.
  - b. Herumführen des Rundumetiketts und Verbinden der Rückseite des einen Endes mit der Vorderseite des anderen Endes durch den Überlappungs-Klebstoff und
  - c. Abkühlenlassen des Rundumetiketts.

- 8. Verfahren zur Ablösung von gemäß Anspruch 7 aufgebrachten Rundumetiketten von Körpern, dadurch gekennzeichnet, daß das Rundumetikett nach seiner Durchtrennung durch leichte mechanische Einwirkung vom Körper getrennt wird.
- 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet daß die mechanische Einwirkung mittels Druckluft oder Wasserdruck erfolgt.
- 10. Verwendung des Klebstoff-Systems nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6 zum Etikettieren von K\u00f6rpern, insbesondere Hohlk\u00f6rpern, wie Flaschen, Dosen, F\u00e4ssern, H\u00fclsen oder Kartuschen mit Rundumetiketten.
- 11. Verwendung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die zu verklebenden Oberflächen der K\u00f6rper aus gegebenenfalls plattiertem oder galvanisiertem Metall insbesondere Wei\u00dfblech oder Aluminium -, Glas, Keramik oder thermoplastischem Kunststoff sind.
- Verwendung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die thermoplastischen Kunststoffe Polyethylenterephthalat, Polyvinylchlorid, Polypropylen, Polyethylen, Polycarbonat oder Polystyrol sind.
- 13. Verwendung nach mindestens einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Rundumetiketten auf Papier oder einem thermoplastischen Kunststoff basieren.
- 14. Verwendung nach Anspruch nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Rundumetiketten aus orientiertem Polypropylen sind.

- 8. Verfahren Ablösung zur von gemäß Anspruch 7 aufgebrachten Rundumetiketten von Körpern, dadurch gekennzeichnet, daß das Rundumetikett nach seiner Durchtrennung durch leichte mechanische Einwirkung vom Körper getrennt wird.
- 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet daß die mechanische Einwirkung mittels Druckluft oder Wasserdruck erfolgt.
- 10. Verwendung des Klebstoff-Systems nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6 zum Etikettieren von Körpern, insbesondere Hohlkörpern, wie Flaschen, Dosen, Fässern, Hülsen oder Kartuschen mit Rundumetiketten.
- 11. Verwendung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die zu verklebenden Oberflächen der K\u00f6rper aus gegebenenfalls plattiertem oder galvanisiertem Metall insbesondere Wei\u00dfblech oder Aluminium -, Glas, Keramik oder thermoplastischem Kunststoff sind.
- Verwendung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die thermoplastischen Kunststoffe Polyethylenterephthalat, Polyvinylchlorid, Polypropylen, Polyethylen, Polycarbonat oder Polystyrol sind.
- 13. Verwendung nach mindestens einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Rundumetiketten auf Papier oder einem thermoplastischen Kunststoff basieren.
- 14. Verwendung nach Anspruch nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Rundumetiketten aus orientiertem Polypropylen sind.

Interr usl Application No

PCT/EP 96/02753 A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 B65C3/16 C09J123/02 C09J167/02 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC **B. FIELDS SEARCHED** Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 B65C C09J Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. Y EP,A,O 143 621 (OWENS ILLINOIS INC) 5 June 1-14 see page 4, line 10 - page 5, line 7 Y DE,A,36 37 465 (OWENS ILLINOIS INC) 21 May 1-14 see page 4, line 1 - line 29 EP,A,O 219 267 (KRIS TECH CORP) 22 April 1-14 Y see column 1, line 23 - line 37 Y EP,A,O 531 618 (FINDLEY ADHESIVES INC) 17 3.6 March 1993 see page 2, line 50 - page 3, line 5 X Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex. Special categories of cited documents: "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance invention "E" earlier document but published on or after the international "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such docu-ments, such combination being obvious to a person skilled "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report 1 5. H. 96 15 October 1996 Name and mailing address of the ISA Authorized officer European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016

Form PCT/ISA/210 (second theet) (July 1992)

1

Schmidt, H

Laters ul Application No

PCT/EP 96/02753 A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
I PC 6 B65C3/16 C09J123/02 C09J167/02 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC **B. FIELDS SEARCHED** Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 B65C C09J Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consuited during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Relevant to claim No. Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages 1-14 Y EP,A,O 143 621 (OWENS ILLINOIS INC) 5 June see page 4, line 10 - page 5, line 7 Y DE,A,36 37 465 (OWENS ILLINOIS INC) 21 May 1-14 see page 4, line 1 - line 29 EP,A,O 219 267 (KRIS TECH CORP) 22 April 1-14 Υ see column 1, line 23 - line 37 Y EP,A,O 531 618 (FINDLEY ADHESIVES INC) 17 3.6 March 1993 see page 2, line 50 - page 3, line 5 -/--X Patent family members are listed in annex. X Further documents are listed in the continuation of box C. Special categories of cited documents: "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "Y" document of particular relevance; the daimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report 1 5. H. 96 15 October 1996 Name and mailing address of the ISA Authorized officer European Patent Mice, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tei. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3016

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

1

Schmidt, H

Interr val Application No PCT/EP 96/02753

C (C)		PC1/EP 96/02/53						
C.(Continua Category	(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT  stegory * Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   Relevant to claim No.							
	and an area and a sphophase; or me relevant passages							
Y	WO,A,92 03515 (HENKEL KGAA) 5 March 1992 see page 10, last paragraph - page 12, last paragraph; example 6		4,5					
		·						

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

Interr val Application No PCT/EP 96/02753

		PCT/EP 96/02753					
C(Continuation) DOCUMENTS C NSIDERED TO BE RELEVANT							
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.					
Υ	WO,A,92 03515 (HENKEL KGAA) 5 March 1992 see page 10, last paragraph - page 12, last paragraph; example 6	4,5					
ļ							
	·						

lormation on patent family members

Interr 3al Application No
PC1/EP 96/02753

	<del>,</del> ,		<del></del>	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP-A-0143621	05-06-85	US-A- 4567681 CA-A- 1219229 DE-A- 3442998 FR-A- 2555784 GB-A,B 2150524 JP-B- 1050659 JP-A- 60242490 JP-B- 1050657 JP-C- 1692290 JP-A- 60123333 US-A- 4661188	04-02-86 17-03-87 05-06-85 31-05-85 03-07-85 31-10-89 02-12-85 31-10-89 27-08-92 02-07-85 28-04-87	
DE-A-3637465	21-05-87	AU-B- 569432 AU-A- 6313786 FR-A- 2589431 JP-B- 3060728 JP-A- 62109734	28-01-88 21-05-87 07-05-87 17-09-91 20-05-87	
EP-A-0219267	22-04-87	US-A- 4632721 AU-B- 577764 AU-A- 6101586 JP-B- 7080608 JP-A- 62093178 US-A- 4735668	30-12-86 29-09-88 16-04-87 30-08-95 28-04-87 05-04-88	
EP-A-0531618	17-03-93	CA-A- 2067915 JP-A- 5194794	13-03-93 03-08-93	
WO-A-9203515	05-03-92	DE-A- 4026742 AT-T- 117011 DE-D- 59104267 EP-A- 0544722 ES-T- 2066460 JP-T- 6500350 US-A- 5518571	27-02-92 15-01-95 23-02-95 09-06-93 01-03-95 13-01-94 21-05-96	

.iormation on patent family members

Interr all Application No
PC1/EP 96/02753

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0143621	05-06-85	US-A- 4567681 CA-A- 1219229 DE-A- 3442998 FR-A- 2555784 GB-A,B 2150524 JP-B- 1050659 JP-A- 60242490 JP-B- 1050657 JP-C- 1692290 JP-A- 60123333 US-A- 4661188	04-02-86 17-03-87 05-06-85 31-05-85 03-07-85 31-10-89 02-12-85 31-10-89 27-08-92 02-07-85 28-04-87
DE-A-3637465	21-05-87	AU-B- 569432 AU-A- 6313786 FR-A- 2589431 JP-B- 3060728 JP-A- 62109734	28-01-88 21-05-87 07-05-87 17-09-91 20-05-87
EP-A-0219267	22-04-87	US-A- 4632721 AU-B- 577764 AU-A- 6101586 JP-B- 7080608 JP-A- 62093178 US-A- 4735668	30-12-86 29-09-88 16-04-87 30-08-95 28-04-87 05-04-88
EP-A-0531618	17-03-93	CA-A- 2067915 JP-A- 5194794	13-03-93 03-08-93
WO-A-9203515	05-03-92	DE-A- 4026742 AT-T- 117011 DE-D- 59104267 EP-A- 0544722 ES-T- 2066460 JP-T- 6500350 US-A- 5518571	27-02-92 15-01-95 23-02-95 09-06-93 01-03-95 13-01-94 21-05-96

ales Aktenzeichen Interr

PCT/EP 96/02753 A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDE IPK 6 B65C3/16 C09J123/02 C09 C09J167/02 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK **B. RECHERCHIERTE GEBIETE** Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 B65C C09J Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile Betr. Anspruch Nr. Y EP,A,O 143 621 (OWENS ILLINOIS INC) 5.Juni 1-14 siehe Seite 4, Zeile 10 - Seite 5, Zeile 7 Y DE,A,36 37 465 (OWENS ILLINOIS INC) 21.Mai 1-14 siehe Seite 4, Zeile 1 - Zeile 29 1-14 Y EP,A,O 219 267 (KRIS TECH CORP) 22.April 1987 siehe Spalte 1, Zeile 23 - Zeile 37 Y EP,A,0 531 618 (FINDLEY ADHESIVES INC) 3.6 17.März 1993 siehe Seite 2, Zeile 50 - Seite 3, Zeile 5 -/--Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu X Siehe Anhang Patentfamilie X "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prionitätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedaum veröffentlicht worden ist 'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungs dieser Kategone in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist soll oder me aus einem anderen dekonderen Oruna angegeben ist (we ausgeführt)

O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist Datum des Abschlusses der internationalen Recherche Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 1 5. 11. 96 15.0ktober 1996 Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Bevollmächtigter Bediensteter Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL. - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016 Schmidt, H

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

1

•

Interr ales Aktenzeichen

PCT/EP 96/02753 A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDE IPK 6 B65C3/16 C09J123/02 C09 C09J167/02 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK **B. RECHERCHIERTE GEBIETE** Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 B65C C09J Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gehiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Betr. Anspruch Nr. Kategorie\* Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile Y EP,A,O 143 621 (OWENS ILLINOIS INC) 5.Juni 1-14 siehe Seite 4, Zeile 10 - Seite 5, Zeile 7 Y DE,A,36 37 465 (OWENS ILLINOIS INC) 21.Mai 1-14 siehe Seite 4, Zeile 1 - Zeile 29 1-14 Y EP,A,0 219 267 (KRIS TECH CORP) 22.April 1987 siehe Spalte 1, Zeile 23 - Zeile 37 3,6 Y EP,A,O 531 618 (FINDLEY ADHESIVES INC) 17.März 1993 siehe Seite 2, Zeile 50 - Seite 3, Zeile 5 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu X Siehe Anhang Patentfamilie Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegen Theorie angegeben ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindu kam allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden 'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie Veröffentlichung von besonderer Bedeutung die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen veröffentlichungen dieser Kategone in Verbindung gebracht wird und diese Vertindung für einen Fachmann naheliegend ist soll oder die aus einem anderen dekonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Bernatzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedabum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

Veröffentlichung, die Witglied derselben Patentfamilie ist Datum des Abschlusses der internationalen Recherche Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 1 5. 11. 96 15.0ktober 1996 Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Bevollmächtigter Bediensteter Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

1

1

Schmidt, H

Interr ales Aktenzeichen
PCT/EP 96/02753

		PCT/EP 96/02753			
C.(Fortsetzt Kategorie*	mg) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	an Mark			
gorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommend	en l'ale	Betr. Anspruch Nr.		
Y	WO,A,92 03515 (HENKEL KGAA) 5.März 1992 siehe Seite 10, letzter Absatz - Seite 12, letzter Absatz; Beispiel 6		4,5		
		į			

Interr ales Aktenzeichen
PCT/EP 96/02753

		PCT/EP 9	PCT/EP 96/02753				
C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN							
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kom	menden Teile	Betr. Anspruch Nr.				
Y	WO,A,92 03515 (HENKEL KGAA) 5.März 1992 siehe Seite 10, letzter Absatz - Seite 12, letzter Absatz; Beispiel 6		4,5				
			}				

Inter tales Aktenzeichen
PCT/EP 96/02753

Im Recherchenbericht geführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
EP-A-0143621	05-06-85	US-A- 4567681	04-02-86	
		CA-A- 1219229	17-03-87	
		DE-A- 3442998	05-06-85	
		FR-A- 2555784	31-05-85	
		GB-A,B 2150524	03-07-85	
		JP-B- 1050659	31-10-89	
		JP-A- 60242490	02-12-85	
		JP-B- 1050657	31-10-89	
		JP-C- 1692290	27-08-92	
		JP-A- 60123333	02-07-85	
		US-A- 4661188	28-04-87	
DE-A-3637465	21-05-87	AU-B- 569432	28-01-88	
		AU-A- 6313786	21-05-87	
		FR-A- 2589431	07-05-87	
		JP-B- 3060728	17-09-91	
		JP-A- 62109734	20-05-87	
EP-A-0219267	22-04-87	US-A- 4632721	30-12-86	
		AU-B- 577764	29-09-88	
		AU-A- 6101586	16-04-87	
		JP-B- 7080608	30-08-95	
		JP-A- 62093178	28-04-87	
		US-A- 4735668	05-04-88	
EP-A-0531618	17-03-93	CA-A- 2067915	13-03-93	
		JP-A- 5194794	03-08-93	
WO-A-9203515	05-03-92	DE-A- 4026742	27-02-92	
3200020	33 VJ JL	AT-T- 117011	15-01-95	
		DE-D- 59104267	23-02-95	
·		EP-A- 0544722	09-06-93	
		ES-T- 2066460	01-03-95	
		JP-T- 6500350	13-01-94	
		US-A- 5518571	21-05-96	

Interr sales Aktenzeichen
PCT/EP 96/02753

Im Recherchenbericht ngeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
EP-A-0143621	05-06-85	US-A- 4567681 CA-A- 1219229 DE-A- 3442998 FR-A- 2555784 GB-A,B 2150524 JP-B- 1050659 JP-A- 60242490 JP-B- 1050657 JP-C- 1692290 JP-A- 60123333 US-A- 4661188	04-02-86 17-03-87 05-06-85 31-05-85 03-07-85 31-10-89 02-12-85 31-10-89 27-08-92 02-07-85 28-04-87	
DE-A-3637465	21-05-87	AU-B- 569432 AU-A- 6313786 FR-A- 2589431 JP-B- 3060728 JP-A- 62109734	28-01-88 21-05-87 07-05-87 17-09-91 20-05-87	
EP-A-0219267	22-04-87	US-A- 4632721 AU-B- 577764 AU-A- 6101586 JP-B- 7080608 JP-A- 62093178 US-A- 4735668	30-12-86 29-09-88 16-04-87 30-08-95 28-04-87 05-04-88	
EP-A-0531618	17-03-93	CA-A- 2067915 JP-A- 5194794	13-03-93 03-08-93	
WO-A-9203515	05-03-92	DE-A- 4026742 AT-T- 117011 DE-D- 59104267 EP-A- 0544722 ES-T- 2066460 JP-T- 6500350 US-A- 5518571	27-02-92 15-01-95 23-02-95 09-06-93 01-03-95 13-01-94 21-05-96	

## An Adhesive System for Applying Wrap-Around Labels

This invention relates to an adhesive system for applying wrap-around labels to hollow containers and to a process for forming a readily breakable bond between wrap-around labels and hollow containers using this adhesive system.

5

At the present time, casein-based glues are mainly used for labeling hollow containers, for example glass and polyethylene terephthalate bottles. These aqueous formulations are mainly based on a casein component and a tackifier resin along with certain additives. WO 93/03110, for example, is mentioned in this regard. This document describes an adhesive based on casein, water-soluble extenders, fillers and, optionally, other additives, the adhesive characteristically containing resinic acid derivatives and alcohol. This provides for the satisfactory labeling of wet glass bottles, even at temperatures of 15°C and even if the casein content is well below the usual concentrations of more than 18% by weight.

15

10

Unfortunately, the above-mentioned labeling adhesives containing a casein component have the disadvantage that the labels are extremely difficult to remove during cleaning. Thus, the following inter alia is stated in European patent application 503 112. column 1, line 36 to column 2, line 52: "Hitherto, the labels have been washed off with heated wash liquor using large quantities of water. The soil content of the wastewater is correspondingly difficult to handle because not only is it necessary to filter the wastewater to remove cellulose fibers, it is also particularly important to eliminate metal components, more particularly aluminium compounds, from the wastewater where they accumulate to a considerable extent from the print on the labels, i.e. from the pigment components of the labels. The labels are removed in the bottle washing machine using an approximately 2.5% sodium

20

5

10

15

20

25

30

hydroxide solution at an average temperature of 82°C. During this removal process, parts of the paper coating and hence pigments and lacquers from the print on the labels naturally pass over into the sodium hydroxide solution. Labels thus contaminate the liquor with soils which are now classified on the basis of chemical oxygen demand (COD). Breweries have to pay their wastewater dues according to the COD level."

In European patent application 503 112, it is proposed to solve the problem by mechanically removing the label from the empties before washing. This is made possible by inserting a separating layer between the label and the original adhesive layer. The label can thus be removed without tearing. However, the adhesive layer remains on the bottle and has to be removed by wash liquor. Accordingly, the problem of completely removing the labels is not solved.

According to **DE-OS 34 34 141**, the original adhesive (glue) is replaced by an assembly or fixing adhesive. This adhesive is supposed to have the property of not curing. Accordingly, a label applied to a bottle with this adhesive can be completely removed at any time. What the adhesive consists of is not disclosed. The adhesive is applied over the entire area between the surface of the bottle and the label. However, it is a disadvantage of fixing adhesives that they require a dry substrate.

In their prospectus entitled "Autosleeve", published in 1993, the Automated Label Systems Company proposes a polyethylene wrap-around label for labeling bottles which is drawn over the bottle in its expanded state and, after contracting, applies itself firmly to the bottle. Accordingly, no adhesive at all is used here. The label is cut through with a high-pressure water jet in the same way as with a knife. Apparently the bottle is not damaged. However, the polyethylene label still has to be disposed of.

German patent 34 42 998 describes a process for applying a wraparound label to a container. In this process, a limited zone of the front part of the label is initially attached to the wall of the container and, after wrapping .

5

10

.

15

20

25

of the label around the container, a limited zone of the rear end overlapping the front end is joined thereto. A thermoplastic, co-extruded polymer with a foamed layer is used as the label. A viscous, solidifying solution is formed on the foamed layer in the limited zone of the front label by means of a solvent for the polymer for the purpose of establishing a temporary connection between the limited zone of the foamed layer and the wall of the container, which automatically weakens again on evaporation of the solvent, the constituent material of the container being unaffected by the solvent. The disadvantage of this process is that a low-boiling solvent, for example methylene chloride, an aromatic or chlorinated aliphatic hydrocarbon, has to be used for application.

German patent 34 42 997, which was filed on the same date at the German Patent Office, relates to a similar process for applying a wrap-around label to a container. In this process, however, a thermoplastic polymer alone rather than a thermoplastic co-extruded polymer with a foam layer is used for the label. In this process, too, ecologically unsafe, rapidly evaporating chlorine-containing or aromatic solvents have to be used to apply the wrap-around label.

It is also known that amorphous poly- $\alpha$ -olefins can be used as a basis for hotmelt adhesives. Corresponding hotmelt adhesives are distinguished by good adhesion to LDPE film and by firm fixing to porous substrates so that they may be used in particular for sanitary articles (diapers or the like). It is known that resins may be added to these basic polymers, saturated resins of low polarity being the most compatible. Compatible resins such as these generally act as tackifiers for amorphous poly- $\alpha$ -olefins. In addition, it is also known that waxes, such as polyethylene, Fischer-Tropsch or microcrystalline waxes, are also compatible with amorphous polyolefins and also bring about a reduction in viscosity, a change in pot life and reduced penetration. However, the listed examples of hotmelt adhesives show that the poly- $\alpha$ -olefin always has to be used as the main component, optionally in conjunction

with another resin and/or another wax as secondary components.

The problem addressed by the present invention was to provide an adhesive which would be suitable for applying wrap-around labels to hollow containers, such as bottles, cans, etc., and which could be removed easily and completely from the hollow container before cleaning. However, neither the labeling process nor the handling of the labeled containers would be adversely affected in any way and, in particular, labeling would even be possible in high-performance machines.

This problem has been solved by an adhesive system which contains two different hotmelt adhesives, namely one for permanently bonding the overlap zone of the wrap-around label and one for temporarily bonding the label during its pickup.

Accordingly, the present invention relates to an adhesive system for applying wrap-around labels which comprises a pickup adhesive and an overlap adhesive and which is characterized in that the pickup adhesive has sufficient adhesive strength for labeling at its application temperature, i.e. an adhesive strength of 0.005 to 0.03 N/mm² at 80 to 200°C, and has hardly any adhesive strength after it has set, more particularly at its storage temperature of 5°C to 30°C.

20

25

10

15

The adhesive strength of the pickup adhesive at room temperature is so low that the label can be easily and completely removed from the hollow container, preferably without leaving any adhesive residues behind. During application from the melt, the adhesive strength is sufficient to enable the label to be exactly positioned, even at high speeds. Because the adhesive remains completely or partly on the label, there is no longer any need for the complicated bottle washing process required in the prior art where the wash liquor is soiled with label material and adhesive. Accordingly, the washing of reusable bottles is barely affected, if at all, by adhesives or even by label residues.

Whether and how much pickup adhesive remains on the container

after delabeling depends to a large extent on its surface characteristics. If the adhesive strength at room temperature is substantially equal to or even greater than that on the label surface, the adhesive will more or less remain on the container, even though its adhesive strength according to the invention is very low. Accordingly, the pickup adhesive is best also alkali-soluble. Otherwise, it is sufficient if the pickup adhesive has hardly any adhesive strength at room temperature, remains on the label and is insoluble in alkalis.

5

10

15

20

25

30

In one preferred embodiment of the present invention, the alkali-insoluble pickup adhesive in the adhesive system according to the invention contains 10 to 100% by weight and preferably 30 to 35% by weight of at least one amorphous poly-α-olefin, 0 to 40% by weight and preferably 5 to 30% by weight of at least one plasticizer based on an aromatic dicarboxylic acid ester, 0 to 50% by weight and preferably 15 to 40% by weight of at least one natural, chemically modified or synthetic wax and typical auxiliaries and additives.

In the context of the invention, an amorphous poly- $\alpha$ -olefin which is used as a component of the pickup adhesive forming part of the labeling adhesive system according to the invention is understood to be a homopolymer or copolymer of at least one of the comonomers ethylene, propylene and 1-butene or 1-hexene. These monomers are normally polymerized either individually or optionally in the form of a mixture under low pressure in the presence of a Ziegler-Natta catalyst. The poly- $\alpha$ -olefins preferably have a molecular weight of around 30,000 to around 60,000 g/mole.

A plasticizer based on aromatic dicarboxylic acid esters, i.e. the corresponding ester of phthalic acid, isophthalic acid or terephthalic acid, is used as a potential component of the alkali-insoluble pickup adhesive of the labeling adhesive system according to the invention. The alcohol radical in these esters used as plasticizer normally contains 1 to 8 carbon atoms.

Another potential component of the alkali-insoluble pickup adhesive of the labeling adhesive according to the invention is at least one natural,

chemically modified or synthetic wax. Any waxes compatible with amorphous poly-α-olefins may be used for this purpose. The natural waxes may be vegetable waxes, animal waxes, mineral waxes or petrochemical waxes. The chemically modified waxes include hard waxes, such as montan ester waxes, Sarsol waxes, etc. The synthetic waxes used are polyalkylene waxes and also polyethylene glycol waxes. For economic reasons, petrochemical waxes, such as petrolatum, paraffin waxes, microwaxes and synthetic waxes, especially polyethylene waxes with melting points of 85 to 140°C and molecular weights of 500 to 3,500, paraffin waxes with melting points of 45 to 70°C and molecular weights of 225 to 500, microcrystalline waxes with melting points of 60 to 95°C and synthetic Fischer-Tropsch waxes with melting points of 100 to 115°C, are preferably used.

In addition, typical auxiliaries and additives may be incorporated in the alkali-insoluble pickup adhesive. These include above all stabilizers of which the function is to prevent the reactive monomers from entering into an unwanted or premature reaction and to protect the polymers against decomposition during processing. Antioxidants are particularly suitable for this purpose. They are normally added to the pickup adhesive in quantities of up to 3% by weight and preferably in quantities of around 0.5% by weight.

20

15.

10

In one preferred embodiment, the pickup adhesive according to the invention is also soluble in alkalis, i.e. it saponifies and dissolves completely in a 1% sodium hydroxide solution at 50°C up to a concentration of 10% by weight within 24 hours, preferably within 3 hours and above all within 20 minutes. Accordingly, the pickup adhesive remaining on the container generally also dissolves during washing in a wash liquor. The wash liquors are generally water-containing media with a pH value of 8 to 14.

25

A "water-containing medium" in the context of the invention is understood to be a solution, dispersion or emulsion of an organic or inorganic alkaline water-containing substance which is capable of dissolving organic substances containing hydrolyzable or salt-forming groups. Examples of

organic bases are alkanolamines, more especially (poly)ethanolamines, while examples of inorganic substances are alkali metal hydroxides, alkali metal carbonates and alkali metal sesquicarbonates, but especially the corresponding sodium and potassium compounds. Sodium hydroxide and potassium hydroxide are particularly preferred, normally being used in the form of aqueous solutions with concentrations of 0.5 to 40% by weight.

In one preferred embodiment of the present invention, the pickup adhesive contains

- 10 I. 20 to 98% by weight of at least one alkali-soluble polymer which serves as the backbone polymer,
  - 1 to 70% by weight of at least one resin based on functional hydrocarbon resins and optionally modified natural resins,
  - III. 0.5 to 30% by weight of at least one plasticizer and

5

20

25

15 IV. 0 to 3% by weight of at least one typical auxiliary and additive.

The backbone polymer essentially determines cohesion and temperature behavior. It is used in a quantity of, preferably, 30 to 70% by weight and, more preferably, 50 to 65% by weight. The backbone polymer is selected from

- a) saturated and/or unsaturated polyesters, above all based on aromatic dicarboxylic acids, such as phthalic acid or terephthalic acid, more particularly from polyesters of phthalic acid, neopentyl glycol and glycerol or pentaerythritol,
- polyacrylic and/or polymethacrylic acid alkyl esters containing 1 to 18
   and, more particularly, 1 to 4 carbon atoms,
- c) acrylic acid homopolymers and/or copolymers,
- d) vinyl polymers, for example polyvinyl alcohol with a molecular weight above 1,000, polyvinyl pyrrolidone, vinyl pyrrolidone/vinyl acetate

copolymers, polyvinyl ethers, more particularly polyvinyl alkyl ethers containing 1 to 4 carbon atoms in the alkyl group, for example polyvinyl methyl ether or polyvinyl ethyl ether.

5

The resin is intended to tackify the backbone polymer and to improve the compatibility of the hotmelt adhesive components. It is preferably used in a quantity of 1 to 15% by weight or 15 to 70% by weight. The resin is selected from

10.

- a) hydroabietyl alcohol and esters thereof, more especially esters with aromatic carboxylic acids, such as terephthalic acid and phthalic acid,
- preferably modified natural resins, such as resinic acids of balsam resin, tallol resin or wood rosin, for example fully saponified balsam resin or alkyl esters of optionally partly hydrogenated colophony with low softening ranges, for example methyl, diethylene glycol, glycerol and pentaerythritol esters,

15

- acrylic acid copolymers, preferably styrene/acrylic acid copolymers,
   and
- d) a resin based on functional hydrocarbon resins.

20

An alkyl ester of partly hydrogenated colophony is preferably used as the tackifying resin, the alkyl group preferably containing 1 to 6 carbon atoms.

25

The plasticizer is preferably present in the hotmelt adhesive in a concentration of 5 to 20% by weight. Suitable plasticizers are monohydric or polyhydric alcohols, preferably glycol monophenyl ether, hexamethylene glycol, glycerol and, in particular, polyalkylene glycols with a molecular weight of 200 to 6,000. Polyethylene glycols with a molecular weight of up to about 1,000 and preferably up to about 600 are preferred. Polypropylene glycol, polybutylene glycol and polymethylene glycol are also suitable. Esters, for example liquid polyesters and glycerol esters, such as glycerol diacetate and

glycerol triacetate, and neopentyl glycol dibenzoate, glyceryl tribenzoate, pentaerythritol tetrabenzoate and 1,4-cyclohexane dimethanol dibenzoate, are fit for use as the plasticizers. Finally, alkyl monoamines and fatty acids preferably containing 8 to 36 carbon atoms may also be used.

Stabilizers and antioxidants, for example tris-(nonylphenyl)-phosphite, are mentioned as typical auxiliaries and additives.

The above-mentioned components form the alkali-soluble hotmelt adhesive according to the invention. It is insoluble in water, even if individual components should be soluble. Accordingly, it is distinguished for example by high resistance to condensation.

The thermal stability of the hotmelt adhesive according to the invention is sufficient in practice for permanent use (multishift working) at application temperatures of up to 160°C. This is surprising in view of the thermal instability of individual raw materials, for example polyethers and saponifiable polyesters.

The viscosity of the hotmelt adhesive according to the invention, which is at most 1 to 2 Pas at 140°C (Brookfield, Thermacell RVT II, ASTM D3236-88), is remarkably low in view of the high polar forces of individual raw materials. Accordingly, the hotmelt adhesive according to the invention may be used in a variety of installations.

The adhesive properties of the hotmelt adhesive according to the invention depend to a very large extent upon the composition of the raw materials mentioned above and, accordingly, may readily be adapted to the particular problem to be solved on the basis of specialist knowledge. Thus, permanently tacky hotmelt adhesives can be obtained by a high concentration of plasticizer. Hotmelt adhesives with sufficient tackiness for labeling and with very poor adhesion at room temperature can be obtained by a low concentration of plasticizer, particularly the polyol. Adhesives such as these are suitable as pickup adhesives for wrap-around labels because the labels are thus easy to remove before washing of the container. Because its

20

25

30

15

5

adhesive properties can be varied by varying the formulation, the adhesive according to the invention is suitable not only as a pickup adhesive for wraparound labels, but also for bonding paper, board, plastics and nonwovens.

The overlap adhesive used is a standard labeling adhesive with adequate flexibility. It performs an equalizing function in the event of expansion of the bottle through the emission of carbon dioxide from bottles of thermoplastics at elevated temperature. The overlap adhesive contains tackifying resins as its principal component, plasticizers and polymers as secondary components and typical auxiliaries and additives. Compared with the pickup adhesive, the overlap adhesive has more or less uniform tackiness over a broad temperature range of -10 to 200°C. When the overlap adhesive is applied, however, it is important to ensure that it does not come into contact with the container, more particularly the bottle.

If the containers in question, more particularly bottles, do not demand such flexibility, the above-mentioned pickup adhesive itself may also be used as the overlap adhesive.

The containers to be labeled in the context of the invention are in particular hollow containers, such as bottles, cans, drums, tubes or cartridges. They consist essentially of optionally plated or galvanized metal, for example tin plate or aluminium, glass or thermoplastics, such as polyethylene terephthalate, polycarbonate, polyethylene, polypropylene, polyvinyl chloride or polystyrene. A polar plastic, more particularly a polyester, is preferably used. Corresponding hollow containers are used in particular for mineral waters and refreshing drinks.

The labels consist on the one hand of thermoplastics, such as polyethylene, polypropylene, polystyrene, polyvinyl chloride or cellophane. It is preferred to use labels of a film based on nonpolar plastics, more particularly oriented polypropylene (OPP). In that case, a pickup adhesive based on poly- $\alpha$ -olefin is preferably used. However, the wrap-around labels may also be based on paper, optionally in combination with a polymer.

15

5

20

10

15

20

25

30

Depending on the material and the production process, the following labels, for example, may be used: simple labels of nonfinished paper, labels of surface-finished paper, high-gloss labels of cast-coated label papers, labels of papers coated with aluminium by vapor deposition and labels of aluminium-lined papers.

The shape of the labels does not have to meet any particular requirements although the labels must be wrap-around labels.

The present invention also relates to a process for applying wraparound labels optionally containing perforations to containers, more particularly hollow containers, using an adhesive system of the type described above, characterized in that it comprises the following steps:

- a. transferring a pickup adhesive to at least part of the back of a wraparound label or to the bottle at temperatures of 80 to 200°C and preferably 120 to 180°C in the case of alkali-insoluble hotmelt adhesives based on poly-α-olefins and at temperatures of 90 to 160°C in the case of alkali-soluble ester-based hotmelt adhesives,
- b. applying the wrap-around label and joining the back of one end to the front of the other end by the overlap adhesive and
- c. leaving the wrap-around label to cool.

The present invention also relates to a process for removing the wrap-around labels applied in accordance with the invention from hollow containers, characterized in that, after it has been cut through, optionally at the perforations, the wrap-around label is removed from the hollow container by light mechanical force. This is preferably done by removing the wrap-around label from the hollow container by light mechanical force after it has been cut through, but especially by applying compressed air, contrarotating rollers which pull the label off the bottle or water pressure as the mechanical force. Accordingly, the adhesive system according to the invention is particularly

suitable for recyclable hollow containers in the sense of returnable containers and general recycling.

Finally, the present invention relates to the use of the labeling adhesive system according to the invention for labeling hollow containers, more particularly bottles of glass, metal and/or plastics, with wrap-around labels.

The adhesive system according to the invention is also suitable for high-performance machines capable, for example, of applying 10 labels per second.

The invention is illustrated by the following Examples.

A) Hotmelt adhesive based on poly- $\alpha$ -olefins

## **Production Example A1:**

15

10

5

27 Parts by weight of the plasticizer phthalic acid dicyclohexylester, 38.5 parts by weight of a polyethylene wax and 0.5 part by weight of an antoxidant are mixed at 150°C until a homogeneous mixture is obtained. 34 Parts by weight of an amorphous poly- $\alpha$ -olefin with a molecular weight of around 35,000 g/mole are then added to the resulting mixture.

20

25

A 100 µm thick and 1 cm wide film of the above-described pickup adhesive was applied to a Kofler bench, after which a 1 cm wide label film of oriented polypropylene was placed on the adhesive and subjected to light pressure. The bonded area measured 1 cm x 1 cm. The film was peeled off by a tensile tester. The necessary force was read off from the tensile tester. Tackiness and hence the pickup properties were evaluated by rolling a bottle over the label with adhesive on the Kofler bench, the following adhesive strength values being obtained:

Tempera- ture (°C)	60	70	80	90	100	110	120	130	140	150
Adhesive strength (N/mm²)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.008	0.020	0.016	0.004	0.004	0.002

### Production Example A2:

10°

5

A standard overlap hotmelt adhesive for labeling cans, glass and polyethylene terephthalate bottles was produced, for example, in accordance with the teaching of US 4,749,739 by reacting 50 parts by weight of an amorphous poly-α-olefin, 20 parts by weight of a synthetic polycarbonate resin, 20 parts by weight of a glycerol ester of partly hydrogenated colophony, 10 parts of a synthetic hard wax based on a polyethylene wax, which had been obtained by the Fischer-Tropsch process, and 0.4 parts by weight of antioxidants at elevated temperature.

# Application Example A1:

20

15

A pickup adhesive according to Example 1 was applied in a quantity of 50 g/m² at 145°C to the back of labels in a Contiroll labeling machine (manufactured by the Krones company of Neutraubling, FRG) and served to pick up the label and to hold it in place on the bottle pending application of the overlap adhesive. An overlap adhesive according to Production Example 2 was then applied to the front part of the back of the label, but in such a way that it did not come into direct contact with the bottle.

25

After the polyethylene terephthalate bottle including the wrap-around label had left the labeling machine, a label positioned firmly on the bottle by the overlap bond was obtained after cooling.

30

Delabeling itself was carried out by cutting the label open at the perforations present, if any. In this way, the label is held solely by the pickup adhesive 1 although, as shown in Example 1 above, the pickup adhesive is only very slightly tacky when cold, i.e. at room temperature or 20°C to 40°C,

Company), 20 parts by weight of a glycerol ester of partly hydrogenated colophony (Fhoral®85, Hercules Inc.), 10 parts by weight of a synthetic hard wax based on a polyethylene wax, which had been obtained by the Fischer-Tropsch process (Vestowax A 616, Hüls AG), and 0.2 part by weight of each of the antioxidants Irganox®1010 (Ciba-Geigy) and Irganox®PS 802 (Ciba-Geigy) at elevated temperature.

# Application Example B1:

5.

10

15

20

25 ·

The pickup adhesive was applied to a bottle of polycarbonate at 120 to 150°C and had sufficient tackiness at that temperature to pick up the wraparound label of polypropylene from the label box. The label was then held on the bottle until it fitted sufficiently firmly thereon following the application of an overlap adhesive according to Example 2 to the back of the label end.

For small bottles with minimal volume expansion and for paper labels, the pickup adhesive of Example 1 may also be used for the overlap bond, i.e. as the overlap adhesive.

The pickup adhesive is disintguished in particular by the fact that it is only slightly tacky when cold or in storage (room temperature) so that, after it has been cut open, for example with a knife, it can be removed very easily from the bottle. No tearing occurs, particularly in the case of paper labels, which has the advantage over the standard known process that the label is thus completely removed before the bottle washing machine. Accordingly, the wash liquor is not soiled by paper residues. After the labels have been removed by light mechanical force, the adhesive remains largely on the bottle, but dissolves very quickly, i.e. in 2 to 10 minutes, and completely in the following wash liquor, for example a 1% sodium hydroxide solution, at 80°C. The pickup adhesive according to the invention is substantially non-hygroscopic and does not penetrate even uncoated paper labels.

#### CLAIMS

5

20

- 1. An adhesive system of hotmelt adhesives for applying a wrap-around label to a container comprising a pickup adhesive and an overlap adhesive, characterized in that the pickup adhesive has sufficient adhesive strength for labeling at its application temperature and has hardly any adhesive strength after it has set on the container or the label.
- 2. An adhesive system as claimed in claim 1, characterized by an adhesive strength of 0.005 to 0.030 N/mm² at its application temperature of 80 to 200°C.
- 3. An adhesive system as claimed in claim 1 or 2, characterized in that the pickup adhesive contains 10 to 100% by weight of at least one amorphous poly-α-olefin, 0 to 40% by weight of at least one plasticizer based on an aromatic dicarboxylic acid ester, 0 to 50% by weight of at least one natural, chemically modified or synthetic wax and optionally typical auxiliaries and additives.
  - 4. An adhesive system as claimed in claim 1 or 2, characterized in that the pickup adhesive dissolves substantially completely in a 1% sodium hydroxide solution over a period of 1 day at 50°C.
  - 5. An adhesive system as claimed in claim 4, characterized in that the pickup adhesive contains
    - 1. 20 to 98% by weight of at least one alkali-soluble backbone polymer,
    - 1 to 70% by weight of at least one resin based on functional hydrocarbon resins and optionally modified natural resins,
- 25 III. 0.5 to 30% by weight of at least one plasticizer and
  - IV. 0 to 3% by weight of at least one typical auxiliary and additive.
  - 6. An adhesive system as claimed in at least one of claims 1 to 5, characterized in that the overlap adhesive contains tackifying resins as its principal component, plasticizers and polymers as secondary components

5

**10**-

15

20

and typical auxiliaries and additives.

A process for forming a readily breakable bond between wrap-around labels optionally containing perforations and hollow containers using the adhesive system claimed in at least one of claims 1 to 6, characterized in that it comprises the following steps:

- applying the pickup adhesive to at least part of the surface of the a. wrap-around label or to the container at 80 to 200°C,
- applying the wrap-around label and joining the back of one end to the b. front of the other end by the overlap adhesive and
- leaving the wrap-around label to cool. C.
- A process for removing wrap-around labels applied in accordance with 8. claim 7 from containers, characterized in that, after it has been cut through. the wrap-around label is separated from the container by light mechanical force.
- A process as claimed in claim 8, characterized in that the mechanical 9. force is applied in the form of compressed air or water pressure.
- The use of the adhesive system claimed in at least one of claims 1 to 10. 6 for labeling containers, more particularly hollow containers, such as bottles. cans, drums, tubes or cartridges, with wrap-around labels.
  - The use claimed in claim 10, characterized in that the surfaces of the 11. containers to be labeled consist of optionally plated or galvanized metal. more particularly tin plate or aluminium, glass, ceramic or thermoplastics.
- The use claimed in claim 11, characterized in that the thermoplastics 12. 25 are polyethylene terephthalate, polyvinyl chloride, polypropylene, polyethylene, polycarbonate or polystyrene.
  - The use claimed in at least one of the preceding claims, characterized 13. in that the wrap-around labels are based on paper or a thermoplastic.
- The use claimed in claim 13, characterized in that the wrap-around 14. 30 labels consist of oriented polypropylene.